

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD
KVANTITATIVNA DUBINSKA
PROFILNA ANALIZA SOL-GEL
TiO₂-ZrO₂ FILMOVA NA
NEHRĐAJUĆEM ČELIKU

Lidija Levačić

Zagreb, 2014.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD
KVANTITATIVNA DUBINSKA
PROFILNA ANALIZA SOL-GEL
TiO₂-ZrO₂ FILMOVA NA
NEHRĐAJUĆEM ČELIKU

Voditelj rada:
Prof. dr. sc. Lidija Ćurković

Lidija Levačić

Zagreb, 2014.



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za završne ispite studija strojarstva za smjerove:
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo
materijala i mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa:	
Ur.broj:	

ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **Lidija Levačić**

Mat. br.: 0035182011

Naslov rada na
hrvatskom jeziku:

**Kvantitativna dubinska profilna analiza sol-gel $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ filmova na
nehrđajućem čeliku**

Naslov rada na
engleskom jeziku:

**Quantitative depth profile analysis of sol-gel $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ films on
stainless steel**

Opis zadatka:

Posljednjih godina inženjerstvo površina postalo je vrlo značajno područje u inženjerstvu materijala. Kako bi se poboljšala svojstva metalnih materijala razvijene su različite vrste prevlaka i razne tehnologije njihovog nanošenja na materijal podloge. Jedna od takvih tehnologija je i sol-gel postupak nanošenja tankih keramičkih filmova.

U radu je potrebno:

1. Pripraviti $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ sol prikladnu za nanošenje filmova (tankih prevlaka) na podloge od nehrđajućeg čelik oznake X2CrNiMo17-12-2.
2. Za pripravu sola koristiti Ti- izopropoksid i Zr-butoksid stabiliziran kompleksiranjem s acetilacetonom, i-propanol kao otapalo i nitratnu kiselinu kao katalizator.
3. Postupkom uranjanja nanijeti $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ filmove s jednim, tri i pet slojeva, te ih nakon sušenja ($100\text{ }^\circ\text{C}$) toplinski obraditi na temperaturi od $400\text{ }^\circ\text{C}$ i $600\text{ }^\circ\text{C}$.
4. Spektroskopijski elastično izbijenih iona mjerenjem vremena proleta (TOF-ERDA) i optičkom emisijskom spektrometrijom s tinjajućim izbojem (GDOES) odrediti kako se atomski udjeli pojedinih kemijskih elemenata mijenjaju s udaljenošću od površine tj. dubinom (u nanometrima).

Zadatak zadan:

11. studenog 2013.

Zadatak zadao:

Prof. dr. sc. Lidija Čurković

Rok predaje rada:

1. rok: 21. veljače 2014.

2. rok: 12. rujna 2014.

Predviđeni datumi obrane:

1. rok: 3., 4. i 5. ožujka 2014.

2. rok: 22., 23. i 24. rujna 2014.

Predsjednik Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Zoran Kunica

Izjavljujem da sam ovaj rad izradila samostalno koristeći znanja stečena tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem se mentorici prof. dr. sc. Lidiji Ćurković na svim savjetima i pomoći, te ukazanom strpljenju. Nadalje, zahvaljujem se dr. sc. Milku Jakšiću i dr. sc. Zdravku Siketiću s Instituta „Ruđer Bošković“ na pomoći i savjetima prilikom mjerenja spektroskopijom elastično izbijenih iona (TOF-ERDA).

Isto tako, iskreno se zahvaljujem svojim prijateljima na podršci.

Lidija Levačić

SADRŽAJ

SAŽETAK	7
POPIS SLIKA	8
POPIS TABLICA	9
POPIS OZNAKA	11
1. UVOD	12
2. TEORIJSKI DIO	13
2.1. SOL-GEL POSTUPAK.....	13
2.2. OSNOVNI POJMOVI U SOL-GEL TEHNOLOGIJI.....	14
2.3. OSNOVNI POJMOVI O $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$	17
2.3.1. Titanov dioksid (TiO_2).....	17
2.3.2. Cirkonijev dioksid (ZrO_2).....	18
2.4. POSTUPAK NANOŠENJA SOL-GEL FILMOVA.....	19
2.5. METODE KARAKTERIZACIJE SOL-GEL $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ FILMOVA...20	
2.5.1. Elektronska mikroskopija.....	20
2.5.2. Optička emisijska spektrometrija s tinjajućim izbojem (GD-OES)- kvantitativna dubinska profilna analiza (QDP).....	22
2.5.3. Spektroskopija elastično izbijenih iona mjerenjem vremena proleta (TOF-ERDA).....	24
3. EKSPERIMENTALNI DIO	26
3.1. MATERIJALI PODLOGE.....	26
3.2. PRIPRAVA SOLA.....	27
3.3. POSTUPAK NANOŠENJA SOL-GEL FILMOVA NA PODLOGU OD NEHRĐAJUĆEG ČELIKA.....	28
3.4. KARAKTERIZACIJA SOL-GEL $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ FILMOVA.....	31
4. REZULTATI I DISKUSIJA	31
4.1. REZULTATI ANALIZE PRETRAŽNIM ELEKTRONSKIM MIKROSKOPOM (SEM-EDS).....	31
4.2. REZULTATI KVANTITATIVNE DUBINSKE PROFILNE ANALIZE (GDS-QDP).....	32

4.3. REZULTATI SPEKTROSKOPIJE ELASTIČNO IZBIJENIH IONA MJERENJEM VREMENA PROLETA (TOF-ERDA).....	38
5. ZAKLJUČAK.....	41
6. LITERATURA.....	42

SAŽETAK

Posljednjih godina inženjerstvo površina postalo je vrlo značajno područje u inženjerstvu materijala. Kako bi se poboljšala svojstva metalnih materijala razvijene su različite vrste prevlaka i razne tehnologije njihovog nanošenja na materijal podloge. Jedna od takvih tehnologija je i sol-gel postupak nanošenja tankih keramičkih filmova. U ovom radu su sol-gel postupkom, metodom uranjanja, nanaseni $\text{TiO}_2\text{--ZrO}_2$ filmovi s jednim, tri i pet slojeva na podlogu od austenitnog nehrđajućeg čelika X2CrNiMo17-12-2 (AISI 316L). Za pripravu sola korišteni su titanov izopropoksid i cirkonijev butoksid kao prekursori, *i*-propanol kao otapalo, acetalacetone za peptizaciju te dušična kiselina kao katalizator. Nakon uranjanja, filmovi su kalcinirani pri 400 °C, odnosno 600 °C. U svrhu analize morfologije površina uzoraka provedena je SEM-EDS analiza, a GD-OES i TOF-ERDA spektrometrijom određene su raspodjele pojedinih kemijskih elemenata po dubini uzoraka te debljine nanosenih filmova.

Rezultati ispitivanja pokazali su da su nanaseni sol-gel $\text{TiO}_2\text{--ZrO}_2$ filmovi nanometarske veličine, kompaktni, homogeni i bez pukotina. GD-OES i TOF-ERDA spektrometrijom utvrđeno je da se debljina filmova u nanometrima povećava što je veći broj nanosenih slojeva te što je veća temperatura kalciniranja. Također je potvrđeno da je omjer atomskih udjela $\text{Ti} : \text{Zr} = 1 : 1$ u svim sol-gel $\text{TiO}_2\text{--ZrO}_2$ filmovima.

POPIS SLIKA

Slika 1. Područje primjene sol-gel prevlaka.....	14
Slika 2. Shematski prikaz nastajanja gela.....	15
Slika 3. Tijek sol-gel postupka.....	16
Slika 4. Kristalne modifikacije TiO_2 : a) rutil, b) brukit, c) anatas.....	17
Slika 5. Transformacije ZrO_2 s povišenjem temperature.....	18
Slika 6. Faze u procesu formiranja sol-gel filmova.....	19
Slika 7. Pojednostavljeni prikaz dijelova SEM-a.....	20
Slika 8. Vrste emitiranih signala pri interakciji elektronskog snopa i površine uzorka.....	21
Slika 9. Uređaj za GDS-QDP analizu GDS 850A, Leco.....	22
Slika 10. Mehanizam pobude atoma uzorka kod GD-OES analize.....	23
Slika 11. Shematski prikaz spektrometra u GD-OES uređaju.....	23
Slika 12. TOF-ERDA spektrometar.....	24
Slika 13. Primjer spektra naparenog Si_3N_4 filma debljine ~200 nm na 0,5 mm debeloj Si podlozi s vidljivim nečistoćama ugljika, kisika, argona i vodika.....	25
Slika 14. TOF-ERDA (A) spektar AlCuFeB slitine , (B) dubinski profil AlCuFeB slitine dobiven pomoću programa FINLANDIA.....	25
Slika 15. Podloge od nehrđajućeg čelika X2CrNiMo17-12-2 (AISI 316L) prije nanošenja sol-gel TiO_2 - ZrO_2 filmova.....	27
Slika 16. Nanošenje sola na podlogu od nehrđajućeg čelika postupkom uranjanja.....	28
Slika 17. Uzorci s nanesenim sol-gel TiO_2 - ZrO_2 filmom kalciniranim pri različitim temperaturama: (A) 400 °C , (B) 600°C.....	29
Slika 18. Shematski prikaz postupka nanošenja sol-gel TiO_2 - ZrO_2 filmova na podlogu od nehrđajućeg čelika.....	30
Slika 19. SEM snimke površine uzoraka sa sol-gel TiO_2 - ZrO_2 filmovima (A) 1 sloj, 400°C , (B) 1 sloj, 600°C.....	31
Slika 20. EDS spektar površina uzoraka sa sol-gel TiO_2 - ZrO_2 filmom (A) 1 sloj, 400°C, (B) 1 sloj, 600°C, te rezultati mikroanalize iskazani u masenim i atomskim udjelima.....	32

Slika 21. (A) Kvantitativna dubinska profilna analiza (GDS-QDP) sol-gel $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ filmova na nehrđajućem čeliku (broj slojeva: 1, 3 i 5; temperatura kalciniranja: 400 °C), ovisnost atomskih udjela pojedinih elemenata (%) o dubini (nm). Za sve uzorke prikazani su rezultati do iste dubine (300 nm).....	33
Slika 21. (B) Kvantitativna dubinska profilna analiza (GDS-QDP) sol-gel $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ filmova na nehrđajućem čeliku (broj slojeva: 1, 3 i 5; temperatura kalciniranja: 600 °C), ovisnost atomskih udjela pojedinih elemenata (%) o dubini (nm). Za sve uzorke prikazani su rezultati do iste dubine (300 nm).....	34
Slika 22. (A) Kvantitativna dubinska profilna analiza (GDS-QDP) sol-gel $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ filmova (broj slojeva: 1, 3 i 5; temperatura kalciniranja: 400 °C) na nehrđajućem čeliku – dijagrami za određivanje presjecišta linija elemenata iz podloge i filmova, te debljine filmova.....	36
Slika 22. (B) Kvantitativna dubinska profilna analiza (GDS-QDP) sol-gel $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ filmova na nehrđajućem čeliku (broj slojeva: 1, 3 i 5; temperatura kalciniranja: 600 °C), ovisnost atomskih udjela pojedinih elemenata (%) o dubini (nm). Za sve uzorke prikazani su rezultati do iste dubine (300 nm).....	37
Slika 23. (A) Kvantitativna dubinska profilna analiza (GDS-QDP) sol-gel $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ filmova (broj slojeva: 1, 3 i 5; temperatura kalciniranja: 400 °C) na nehrđajućem čeliku – dijagrami za određivanje presjecišta linija elemenata iz podloge i filmova, te debljine filmova.....	39
Slika 23. (B) Kvantitativna dubinska profilna analiza (GDS-QDP) sol-gel $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ filmova (broj slojeva: 1, 3 i 5; temperatura kalciniranja: 600 °C) na nehrđajućem čeliku – dijagrami za određivanje presjecišta linija elemenata iz podloge i filmova, te debljine filmova.....	40

POPIS TABLICA

Tablica 1. Kemijski sastav podloge od nehrđajućeg čelika iskazan u masenim udjelima.....	26
Tablica 2. Reagensi korišteni za pripravu sola.....	27
Tablica 3. Debljina sol-gel $\text{TiO}_2\text{--ZrO}_2$ filmova za 1, 3 i 5 sloja te za temperaturu kalciniranja od 400 °C i 600 °C	35
Tablica 4. Presjecišta elemenata (Ti i Zr) sol-gel $\text{TiO}_2\text{--ZrO}_2$ filmova i elemenata iz materijala podloge (Fe, Cr, Ni) po dubini; određeno iz dijagrama GDS-QDP analize.....	38

POPIS OZNAKA

w	%	maseni udio
M_r		relativna molekularna masa
ρ	kg/L	gustoća
v	mm/min	brzina uranjanja
T	h	vrijeme
θ	° C	temperatura

1. UVOD

Metali poput željeza, aluminijsa, bakra, magnezija i njihovih legura najviše se primjenjuju u strojarstvu, brodogradnji, zrakoplovstvu i ostalim tehničkim područjima. Navedeni materijali se najčešće koriste zbog svojih svojstava kao što su krutost i visoka čvrstoća pri dinamičkom opterećenju, međutim podložni su nepoželjnom trošenju uslijed kemijskog, fizikalnog i biološkog djelovanja okoliša kojeg nazivamo korozija. Korozija je oduvijek bila glavni razlog velikih energijskih i materijalnih gubitaka. Sama informacija da se godišnje otprilike 20% svjetske energije izgubi zbog korozije, govori koliko je zaštita metala od korozije bitna. Isto tako značajan je podatak da se u Velikoj Britaniji godišnje potroši približno 100 milijardi američkih dolara uslijed korozijskih oštećenja, što je otprilike 1600 američkih dolara po glavi stanovnika te zemlje. Ovi godišnji troškovi uključuju primjenu zaštitnih prevlaka i premaza (boja, modificiranja površina, itd.), pregled i popravak korodiranih površina i struktura te odlaganje korodiranog materijala. Neki konstrukcijski dijelovi se u svrhu bolje korozijske postojanosti i otpornosti na trošenje, prevlače tankim, ali vrlo tvrdim slojevima oksidne keramike. Postoji nekoliko najčešćih postupaka nanošenja takvih zaštitnih slojeva na površinu metalnog materijala kao što su postupci kemijskog prevlačenja iz parne faze (CVD postupci) i fizikalnog prevlačenja iz parne faze (PVD postupci), elektrodepozicija, plazma naštrecavanje te sol-gel postupak nanošenja [1].

Brojne su prednosti sol-gel tehnologije, koja se značajnije razvija posljednjih dvadeset godina, a nekoliko najvažnijih će biti navedeno u daljnjem tekstu. Tanki nanostrukturirani keramički filmovi, koji se mogu dobiti ovom tehnologijom, zanimljivi su zbog svojih dobrih svojstava kao što su visoka tvrdoća, kemijska postojanost, otpornost na trošenje, visoki indeks loma, dobra fotoelektrokemijska i antibakterijska svojstva te veća trajnost.

Takve moderne tehnike prevlačenja površina, temeljene na nanotehnologiji, omogućavaju „krojenje“ poželjnih svojstava na podlogama od različitih materijala [2]. U brojnim istraživanjima, sol-gel prevlake i filmovi pokazali su odličnu kemijsku stabilnost, te na taj način poboljšavaju kemijsku postojanost materijala podloge. Nadalje, sol-gel tehnologija je ekološki prihvatljiva tehnologija zaštite površina koja pokazuje potencijal da zamjeni toksične zaštitne prevlake koje se koriste već dugi niz godina [1].

2. TEORIJSKI DIO

2.1. SOL-GEL POSTUPAK

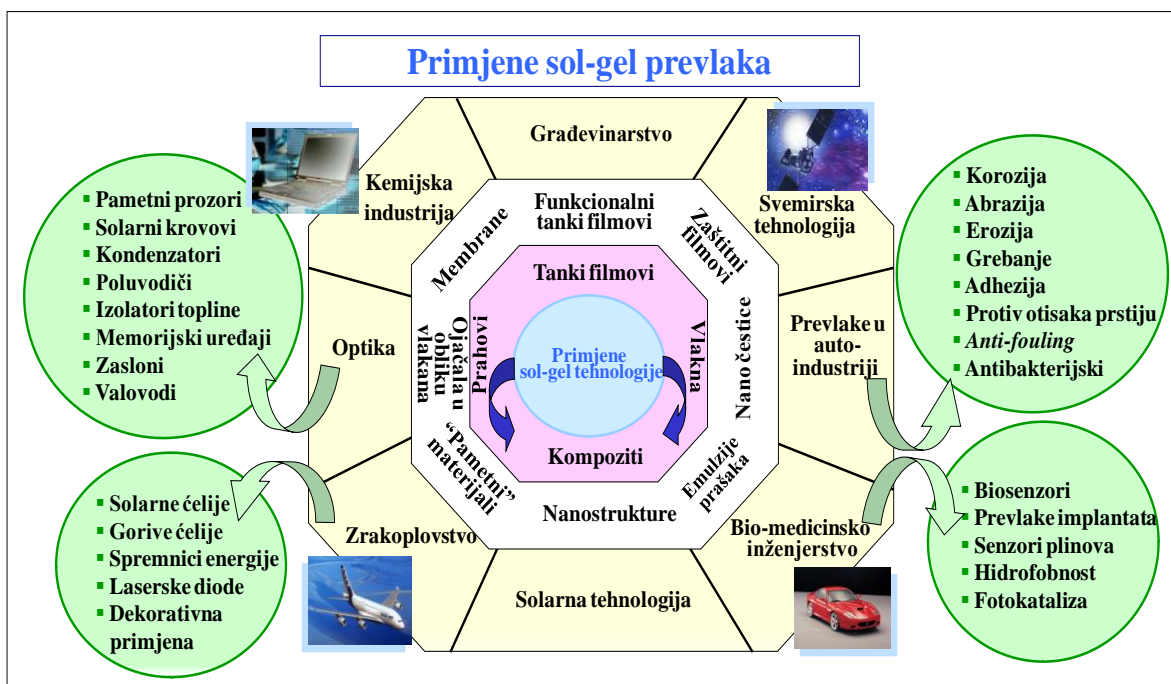
Sol-gel postupkom mogu se proizvesti homogeni anorganski metalni oksidi poželjnih svojstava tvrdoće, optičke prozirnosti, kemijske postojanosti te toplinskih i električnih svojstava. Razvoj ove tehnologije započinje 1980-ih. Vrlo je prikladna za stvaranje organsko-anorganskih hibridnih materijala, zbog svoje prilagodljivosti i mogućnosti nastajanja anorganske faze pri niskim temperaturama (u pravilu ispod 100 °C), čime se izbjegava raspad osjetljiv organskih sastojaka. Ovim procesom mogu se stvoriti organsko-anorganski hibridi u obliku praha, vlakana, membrana, slojeva, kompozitnih struktura i drugih oblika materijala uz isti prekursor. Prednost sol-gel postupka u odnosu na ostale konvencionalne postupke prevlačenja je i to što se slojevi mogu nanositi na znatno veće površine.

Područja primjene sol-gel prevlaka i filmova na širem tržištu su različita, a uključuju [3]:

- stakla i keramike koje se lako održavaju, prozori i staklene ploče, solarne ćelije, kabine za tuširanje, ogledala i dr.,
- medicina i medicinska tehnika: kateteri, higijenske površine,
- potrošačka roba: naočale za ronjenje i plivanje, skijaške naočale, viziri kaciga,
- građevinarstvo: fasade sa svojstvom samo-čišćenja, vrata, prozori,
- kućanstvo: kuhinja, sanitarije, keramičke pločice, kvake, glazbena oprema, svjetiljke i dr.,
- automobilska industrija: vjetrobranska stakla i prozori s poboljšanom vidljivosti u kišnim uvjetima, olakšano čišćenje prljavštine i leda, svjetla.

Prednosti sol-gel postupka su što je to prilično jednostavan i jeftin postupak koji ne zahtijeva sofisticiranu opremu, ekološki je prihvatljiv i štedi energiju što ga čini „zelenom“ tehnologijom, poboljšava svojstva i preradljivost konvencionalnih materijala, omogućava krojenje različitih fizikalnih svojstava (veličina čestica, debljina sloja), te je njime moguće dobiti različite proizvode kao što su vlakna, tanki filmovi, membrane, nano prahovi i keramički materijali.

Široko područje primjene sol-gel prevlaka prikazano je na slici 1.



Slika 1. Područje primjene sol-gel prevlaka [4].

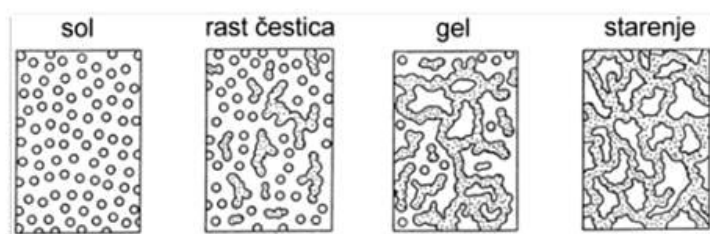
2.2. OSNOVNI POJMOVI U SOL-GEL TEHNOLOGIJI

Koloid je heterogena smjesa dispergirane faze i disperznog sredstva koje vizualno djeluje kao homogena otopina (heterogena smjesa je smjesa dviju faza dok otopina predstavlja jednu fazu). Koloidne čestice dispergirane faze moraju imati najmanje jednu dimenziju u rasponu od 1 nm do 1 μm . Sol-gel tehnologija uključuje nastajanje anorganskih mreža iz koloidne otopine koju nazivamo sol, preko geliranja sola do formiranja mreže u kontinuiranoj tekućoj fazi (gel). Sol je koloidna suspenzija krutih čestica u tekućoj fazi, a gel krutina čije su pore ispunjene kapljevitom fazom koja nastaje kada se koloidne čestice povežu u umreženu strukturu. Definira se još i kao dvokomponentni sustav polukrutih svojstava.

Prekursor je polazni materijal za sintezu koloida, a sastoji se od metalnih iona okruženih reaktivnim ligandima. Prekursori su metalni alkoksidi (alkoksidi silicija, aluminijska, titana, cirkonija) ili metalni kloridi koji u procesu prolaze kroz hidrolitičke ili polikondenzacijske reakcije. Alkoksidi su organski spojevi koji se koriste kao vrlo jake baze. Dobri su nukleofili i brzo reagiraju s vodom. Dobivaju se u reakciji metala s alkoholom ili fenolom pri čemu se na atom kisika veže metal [5]. Upotrebljavaju se kao reagensi za uvođenje RO-skupine u molekulu. Najčešće korišteni metalni alkoksidi su alkoksilani, kao što su tetrametoksisilan i tetraetoksisilan [6]. Osim metalnih alkoksida, kao prekursori se mogu koristiti i anorganske soli ili soli organskih kiselina.

Ligandi su molekule ili ioni koji se s centralnim metalnim ionom vežu u kompleks dijeleći jedan ili više elektronskih parova. Vezanjem liganda, centralni atom se približava elektronskoj konfiguraciji plemenitog plina. Disperzni sustav je sustav u kojem je jedna tvar (disperzna faza) jednoliko razdijeljena u drugoj tvari (disperzno sredstvo). Disperzni sustavi mogu se podijeliti prema veličini čestica, pa razlikujemo: molekularne disperzije (veličina čestica < 1 nm), koloidne disperzije (veličina čestica 1-1000 nm) i grube disperzije (veličina čestica > 1000 nm).

Sol-gel proces obuhvaća reakcije hidrolize i kondenzacije metalnih alkoksida pri čemu iz koloidne otopine (sol) nastaje gel s neprekinutom trodimenzijskom metaloksidnom mrežom. Gel nastaje hidrolizom i kondenzacijom alkoksida, uz kiselinu ili bazu kao katalizator. Prvi korak sol-gel sinteze jest hidroliza alkoksida uz izdvajanje vode ili alkohola, a nakon toga slijedi kondenzacija hidroliziranih alkoksida. Kondenzacija hidroliziranih alkoksida naizgled liči kondenzacijskoj polimerizaciji, no u zbilji se odvija u tri stupnja. Kondenzacijom monomera u prvom stupnju nastaju cikličke strukture (redovito pravilni poliedri) na koje se vežu monomeri tvoreći trodimenzijske čestice koje u drugom stupnju služe kao klice daljnjeg rasta, pri čemu se broj čestica smanjuje budući da se sitnije, lakše topljive čestice otapaju i ponovo talože na krupnijim, teže topljivim česticama. Rast čestica prestaje kada razlika u topljivosti između najsitnijih i najkrupnijih čestica postane zanemariva. Pojedinačne čestice se grupiraju i jednoliko raspoređuju stvarajući tako sol. Pri višim temperaturama, a posebno iznad pH 7, zbog veće topljivosti nastaju veće čestice. U trećem stupnju te se čestice povezuju u lance zahvaljujući kondenzaciji skupina na svojoj površini čime nastaje neprekinuti trodimenzionalni umreženi gel, tzv. alkogel. Nastankom alkogela ne prekida se sol-gel proces jer gel nastavlja stariti i granati se daljnjim stvaranjem veza između čestica. Za starenje gela potrebno je nekoliko puta više vremena nego za gelaciju, jer se radi o difuzijski kontroliranom procesu [7]. Shematski prikaz nastajanja gela prikazan je na slici 2.



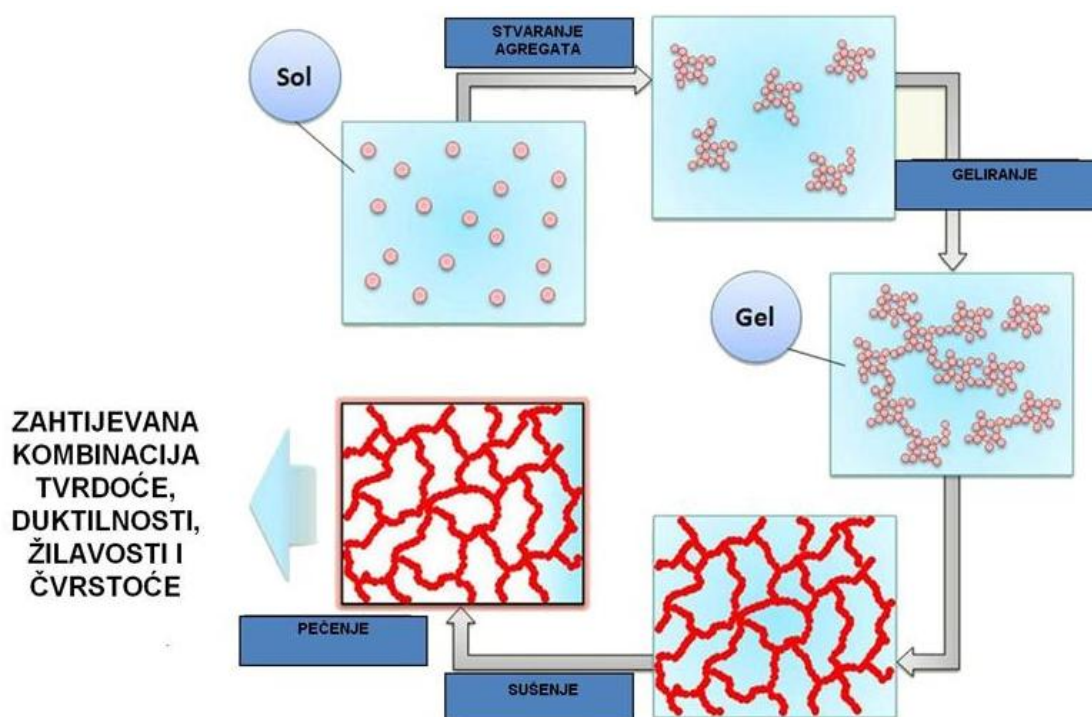
Slika 2. Shematski prikaz nastajanja gela [7].

Nakon faze geliranja slijedi sušenje kod kojeg voda ili alkohol izdvojeni u hidrolizi, pod utjecajem visoke temperature, izlaze iz gela i mreža se skuplja kod idućih kondenzacija.

Osušena forma koja nastaje nakon uklanjanja tekuće faze iz pora umrežene strukture naziva se kserogel. Čitav postupak završava sinteriranjem, prilikom čega konačni proizvod dobiva potrebnu gustoću i očekivana svojstva. Sol-gel postupak, prilagođen pripravi nanostrukturiranih filmova ima brojne prednosti:

- visoka čistoća prekursora,
- visoka homogenost prevlake,
- niska temperatura postupka,
- niska cijena,
- visoka fleksibilnost i izvedivost,
- jednolika debljina prevlake,
- mogućnost prevlačenja velikih površina,
- dobivanje vrlo glatke prevlake.

U čitavom sol-gel procesu bitno je uzeti u obzir da se jednom osušena forma ne može naknadno oblikovati i da se dimenzije forme osjetno mijenjaju. Sol-gel postupak prikazan je na slici 3.



Slika 3. Tijek sol-gel postupka [8]

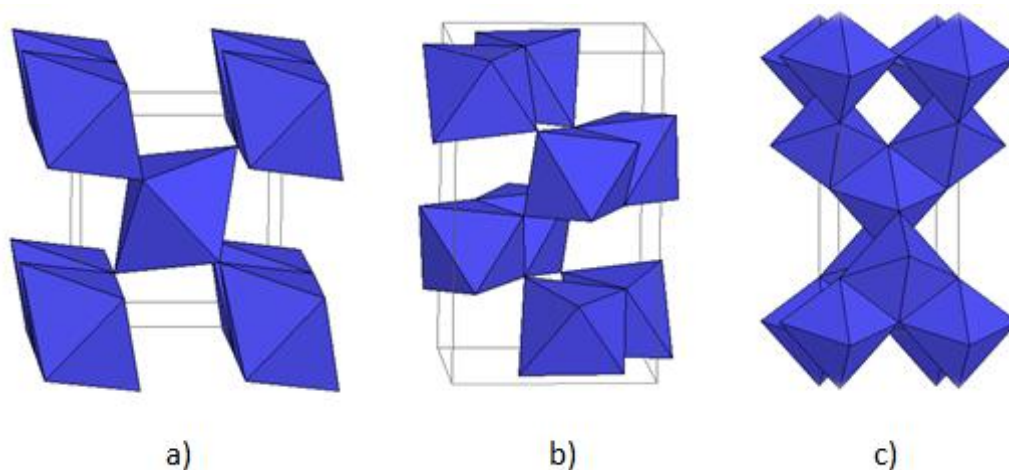
2.3. OSNOVNI POJMOVI O TiO_2 i ZrO_2

2.3.1 Titanov dioksid (TiO_2)

Titanov dioksid može se pojaviti u tri kristalne modifikacije:

- tetragonskoj (mineral rutil)
- romboedarskoj (mineral brukit)
- drugoj tetragonskoj (mineral anatas)

Kristalne modifikacije titanovog dioksida prikazane su na slici 4.

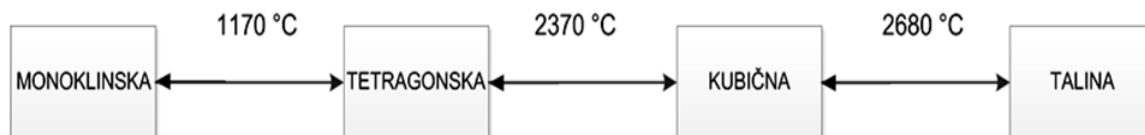


Slika 4. Kristalne modifikacije TiO_2 : a) rutil, b) brukit, c) anatas [9].

Titanov dioksid ima izvrsnu kemijsku stabilnost, otporan je pri povišenim temperaturama i slabo provodi elektrone što ga čini otpornim na koroziju [1]. Tanke prevlake titanovog dioksida karakteriziraju dobra svojstva kao što su visoka tvrdoća, kemijska postojanost, otpornost na oksidaciju i trošenje, visok indeks loma, visoka dielektrična konstanta, dobra fotoelektrokemijska i antibakterijska svojstva [2]. Titanov dioksid najčešće primjenjuje u proizvodnji obložnih elektroda za zavarivanje, krema za sunčanje, solarnih ćelija kao fotokatalizator, te tankih i tvrdih prevlaka za metalne materijale. Najčešći prirodni oblik titanovog dioksida je rutil, a zbog bolje postojanosti u praksi se koriste anatas i rutil.

2.3.2. Cirkonijev dioksid (ZrO_2)

Cirkonijev dioksid u prirodi se pojavljuje u obliku minerala badeleita. ZrO_2 grijanjem pri atmosferskom tlaku prolazi kroz sljedeće displazivne transformacije prikazane na slici 5:



Slika 5. Transformacije ZrO_2 s povišenjem temperature [10].

U ovisnosti o temperaturi cirkonijev dioksid poprima tri kristalne modifikacije na različitim temperaturama:

- pri temperaturama ispod 1170 °C poprima monoklinsku kristalnu strukturu,
- između 1170 °C i 2370 °C poprima tetragonsku kristalnu strukturu,
- iznad 2370 °C poprima kubičnu kristalnu rešetku.

Transformacija iz tetragonske u monoklinsku odvija se brzo uz popratnu pojavu porasta volumena 3-5 % što pri hlađenju uzrokuje lomove velikih razmjera. Ova pojava transformacije ZrO_2 oslabljuje mehanička svojstva gotovih proizvoda i na taj način čisti ZrO_2 postaje beskoristan za primjenu, zbog toga se u proizvodnji gusto sinteriranih dijelova izvodi u kubičnoj i/ili tetragonsko-kubičnoj modifikaciji. S namjerom da se uspori i eliminira kristalna transformacija dodaju se određene količine aditiva (stabilizatora) koji omogućavaju zadržavanje visoko temperaturene kubične (i/ili djelomično tetragonalne) strukture pri sobnoj temperaturi. Za stabilizaciju kubične kristalne rešetke dodaju se dovoljne količine stabilizatora: magnezij oksid (MgO) ili kalcij oksid (CaO) ili itrij oksid (Y_2O_3).

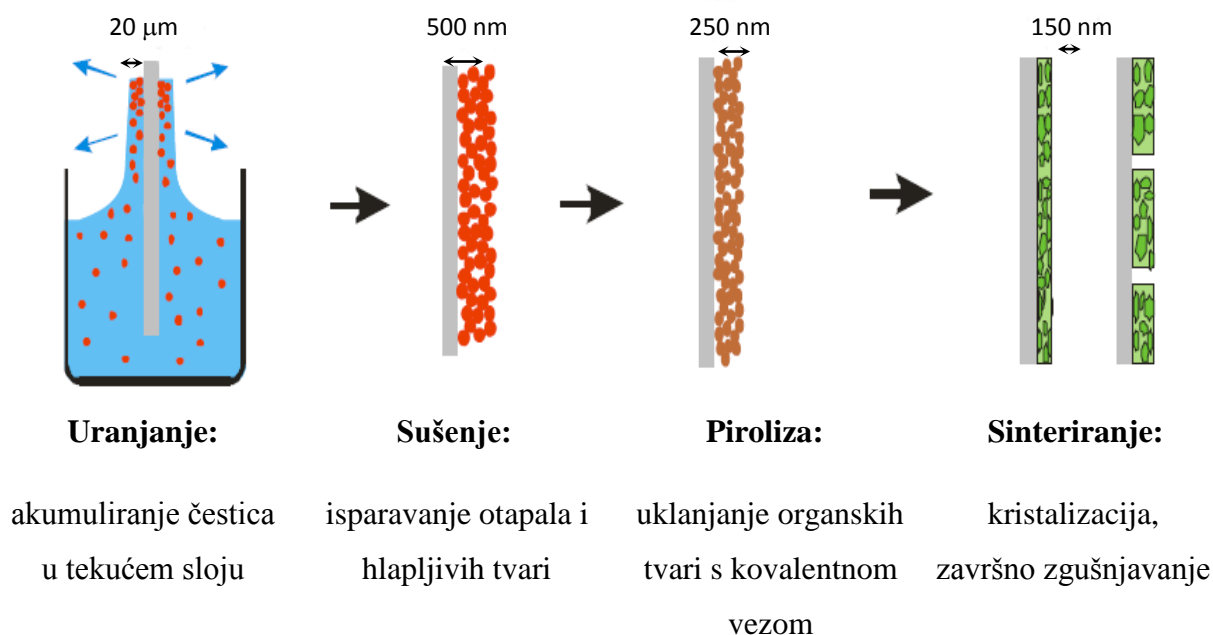
Cirkonov dioksid ima visoki koeficijent dilatacije što može reducirati pojavu pukotina pri očvrnuću pri povišenim temperaturama. ZrO_2 je kemijski stabilan materijal i ima visoku tvrdoću što ga čini dobrim u primjeni pri zaštiti od korozije i trošenja. Sol-gel prevlake od ZrO_2 na nehrđajućem čeliku su u mnogim istraživanjima pružile izvrsne rezultate u zaštiti protiv korozije, produžujući vijek trajanja čeličnog materijala čak i do osam puta [1]. Tanke prevlake od ZrO_2 i TiO_2 predmet su brojnih istraživanja na svim tehničkim područjima upravo zbog svojih izvrsnih mehaničkih svojstava, visokog indeksa loma svjetlosti, te otpornosti pri povišenim temperaturama i kemijske postojanosti [11].

2.4. POSTUPAK NANOŠENJA SOL-GEL FILMOVA

Postoje različite metode nanošenja sol-gel prevlaka na površinu materijala. Najčešće korištene metode su uranjane pod kutom (engl. *angle dependant dip coating*), uranjanje i okretanje (engl. *dip coating and revolving*), te postupak vertikalnog uranjanja. Postupak vertikalnog uranjanja provodi se tako da se uzorak željenom brzinom (koja se podešava na samom uređaju) uranja u sol, drži određeno vrijeme u tekućini i zatim željenom brzinom izvlači van. Debljina prevlake određena je brzinom izvlačenja podloge iz sola, sadržajem i viskoznošću sola. Bitno je ispuniti nekoliko zahtjeva kako bi se osigurala željena fizikalna svojstva sol-gel prevlaka, tj. uzorak u ovakvom procesu nanošenja mora proći kroz slijedeće tri faze [12]:

- uranjanje podloge u otopinu prevlake
- formiranje vlažnog sloja izvlačenjem podloge
- geliranje prevlake isparavanjem otapala (dovodi do faze geliranja i formiranja tanke prevlake).

Faze pri formiranju nanostrukturiranih sol-gel prevlaka prikazane su na slici 6.

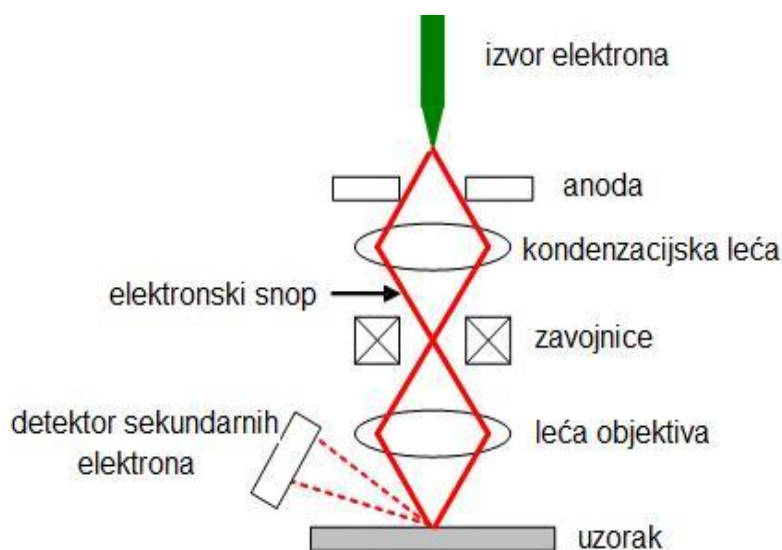


Slika 6. Faze u procesu formiranja sol-gel filmova [13].

2.5. METODE KARAKTERIZACIJE SOL-GEL $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ FILMOVA

2.5.1. Elektronska mikroskopija

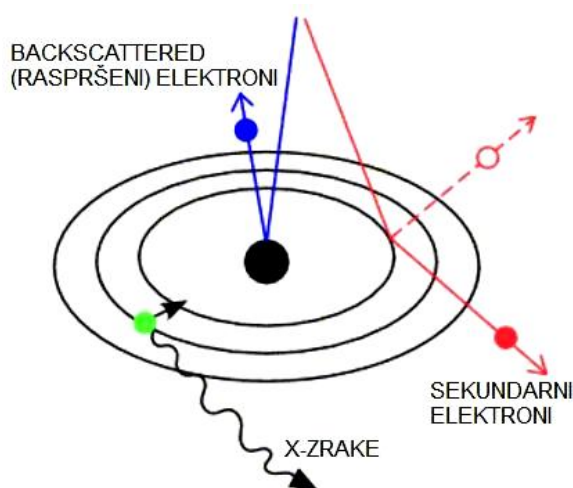
Elektronski mikroskop je znanstveno-istraživački instrument koji koristi snop elektrona za istraživanje površine uzorka. U usporedbi sa svjetlosnim mikroskopom, elektronskim je mikroskopom, zahvaljujući maloj valnoj duljini elektrona u odnosu na valnu duljinu vidljive svjetlosti, moguće postići velika povećanja uz vrlo dobru rezoluciju. Ovisno o tome stvara li se slika pomoću elektrona koji prolaze kroz uzorak ili pomoću elektrona koji se odbijaju od uzorka, razlikuju se transmisijski (TEM) i pretražni elektronski mikroskop (SEM). Osnovni dijelovi pretražnog elektronskog mikroskopa (SEM-*Scanning Electron Microscope*) su izvor elektrona, niz leća koje formiraju i fokusiraju snop elektrona, komora s uzorcima, detektori, sustav za postizanje i održavanje vakuuma u koloni kroz koju prolaze elektroni te u komori s uzorcima i elektronički dijelovi za upravljanje i prikaz slike na računalu. Pojednostavljena shema elektronskog mikroskopa prikazana je na slici 7.



Slika 7. Pojednostavljeni prikaz dijelova SEM-a [14].

Kod pretražnog elektronskog mikroskopa snop elektrona postupno „pretražuje” površinu uzorka uslijed čega dolazi do interakcije elektrona iz izvora i uzorka (slika 8). Dio elektrona koji iz snopa dolaze na površinu reflektira se od uzorka te se nazivaju povratno raspršeni (*backscattered*) elektroni. S obzirom da broj reflektiranih elektrona ovisi o atomskim masama elemenata koji se nalaze u sastavu uzorka, slika koja se dobije pomoću povratno raspršenih elektrona pokazuje elementne kontraste.

U interakciji sa snopom elektrona, uzorak emitira sekundarne elektrone koji su niske energije tako da samo oni nastali neposredno uz površinu mogu napustiti uzorak i dospjeti do detektora. Na taj način, pomoću detektiranih sekundarnih elektrona, postiže se izvrstan prikaz topografije površine uzorka. Usto, uzorak emitira i X-zrake pomoću kojih se može analizirati kemijski sastav uzorka [14, 15].



Slika 8. Vrste emitiranih signala pri interakciji elektronskog snopa i površine uzorka [16].

Uz elektronski mikroskop često se veže i energetska disperzivna spektroskopija (EDS-*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*). Kao što je ranije spomenuto, prilikom udara snopa elektrona na uzorak, dolazi do emisije karakterističnog rendgenskog zračenja. Pomoću emitiranih X-zraka može se analizirati kemijski sastav uzorka tj. spektar elemenata u nekoj točki ili po liniji na površini uzorka, ili se može analizirati kemijski sastav jednog dijela površine [14, 15].

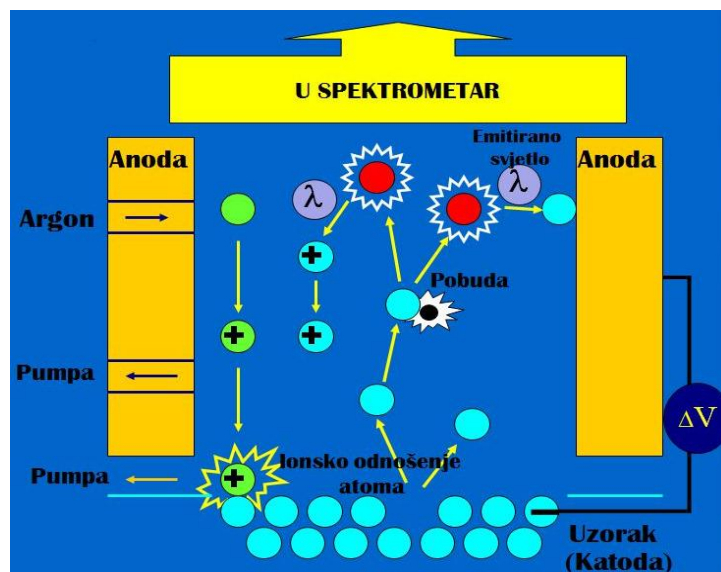
2.5.2. Optička emisijska spektrometrija s tinjajućim izbojem (GD-OES)-kvantitativna dubinska profilna analiza (QDP)

Optička emisijska spektrometrija s tinjajućim izbojem (GD-OES - *Glow Discharge Optical Emission Spectrometry*) primjenjuje se za određivanje kemijskog sastava osnovnog materijala, kemijskog sastava prevlake, debljine prevlaka, a isto tako služi i za kvantitativnu dubinsku profilnu analizu (QDP) slojeva na površini osnovnog materijala tj. za utvrđivanje sastava sloja te rasporeda pojedinih elemenata od površine prema unutrašnjosti ispitnog uzorka. Na slici 9 prikazan je uređaj GDS 850A, Leco.

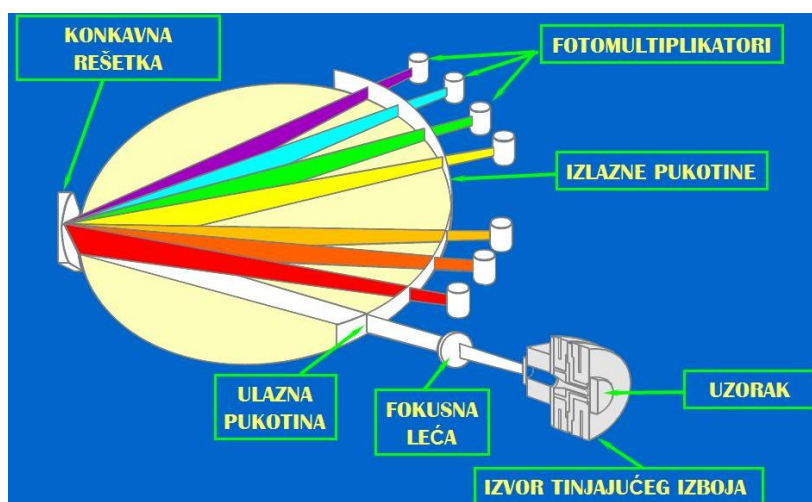


Slika 9. Uređaj za GDS-QDP analizu GDS 850A, Leco [17].

Kako bi se napravila analiza potrebno je pobuditi atome što se postiže tinjajućim izbojem, odnosno plazmom. Plazmu čini ionizirani plemeniti plin argon. Ionizirani plin skida sloj s površine ispitnog uzorka koji zatim disocira na atome te dalje slijedi pobuda tih atoma u plazmi. Elektroni u pojedinom atomu iz osnovnog stanja prelaze u pobuđeno stanje tj. na viši energijski nivo, a nakon otprilike 10 ns, elektron se vraća u početno stanje tj. prelazi natrag na niži energijski nivo pri čemu se oslobađa energija koja se emitira u obliku svjetlosnog fotona (slika 10). Ta energija, kao i valna duljina emitiranog svjetla, specifična je za svaki atom, odnosno kemijski element. Na taj način omogućena je identifikacija atoma. Intenzitet svjetla ukazuje na udio pojedinog kemijskog elementa u uzorku. Svjetlost nastala u navedenom procesu prolazi kroz spektrometar i koristi se za analizu. Svjetlost najprije prolazi kroz primarnu pukotinu, zatim dolazi na rešetku i reflektira se pod određenim kutom koji ovisi o valnoj duljini te zatim prolazi kroz sekundarnu pukotinu na fotomultiplikator (slika 11). Struja proizvedena u fotomultiplikatoru proporcionalna je količini emitiranog svjetla, koja je pak povezana s udjelom pojedinih elemenata.



Slika 10. Mehanizam pobude atoma uzorka kod GD-OES analize [17].



Slika 11. Shematski prikaz spektrometra u GD-OES uređaju [17].

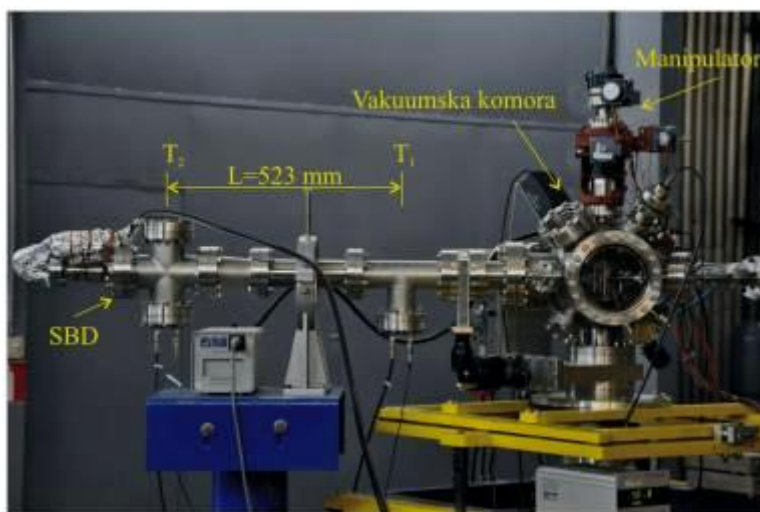
U spektrometru može biti postavljeno mnogo fotomultiplikatora sa sekundarnom pukotinom kako bi se istovremeno moglo analizirati veći broj elemenata u uzorku. Uzorak mora biti vodljiv, kako bi se mogao koristiti kao katoda. Nevodljivi uzorci, kao što su metalni oksidi, mogu se analizirati tako da se s uzorka uzme strugotina i pomiješa s metalnim prahom, najčešće Cu ili Ag prahom.

Kako bi se mogli analizirati nepoznati uzorci, potrebna je analitička metoda koja daje korelaciju između udjela pojedinog elementa i mjerenog intenziteta. Iz tog razloga, potrebno je prije analize uređaj kalibrirati sa standardnim uzorcima čiji je kemijski sastav poznat i točno određen (u tu svrhu se koriste ili certificirani referentni materijali ili referentni materijali) [17].

2.5.3. Spektroskopija elastično izbijenih iona mjerenjem vremena proleta (TOF-ERDA)

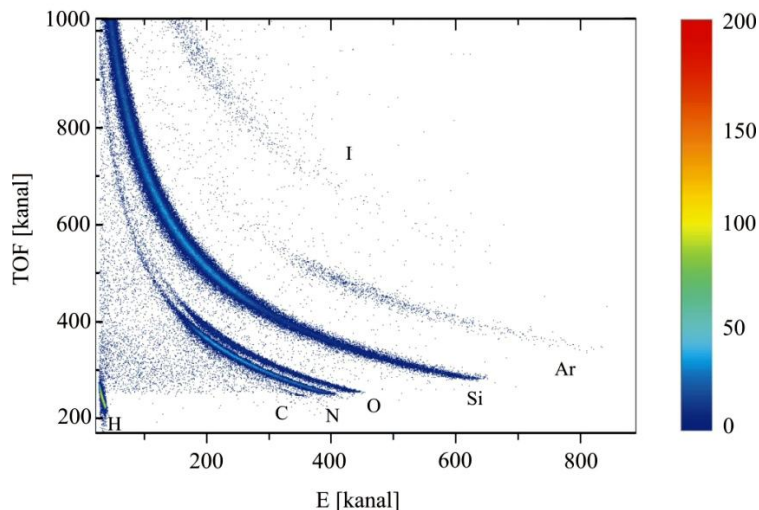
Među najvažnijim metodama za karakterizaciju tankih filmova (debljina oko 100 nm) su metode koje se temelje na interakciji ionskih snopova (IBA - *Ion Beam Analysis*) s materijalom. Jedna od takvih suvremenih metoda karakterizacije je spektroskopija elastično izbijenih iona mjerenjem vremena proleta (TOF-ERDA – *Time of Flight Elastic Recoil Detection Analysis*). Jedan od nedostataka ERDA spektroskopije je nemogućnost razlučivanja doprinosa u spektru koji dolaze od različitih iona s istim energijama, stoga je bilo potrebno uz energijski dodati i detektor za mjerenje vremena proleta. TOF-ERDA je metoda koja se bazira na izbijanju iona iz uzorka snopom ubrzanih teških iona (Cl, I, Au..), energija 1 MeV/A, te istovremenoj detekciji vremena proleta i energije izbijenih iona. Zbog ovisnosti brzine čestica o masi moguće je, uz odvajanje po energiji, napraviti razdvajanje elemenata i po masi pa se tako mogu dobiti dubinski profili svih elemenata u samo jednom mjerenju. Vremenski/energijski spektar pojedine vrste izbijenih atoma pretvara se u dubinski profil korištenjem poznatog gubitka energije po jedinici puta u materijalu. Zbog velike zaustavne moći kako ulaznih tako i izbijenih iona ova metoda ima razlučivost od svega nekoliko nanometara.

Na slici 12 prikazan je TOF-ERDA spektrometar. U vakuumskoj komori nalazi se nosač uzorka koji je učvršćen na motorizirani manipulator. Vidljiv je SB detektor (površine 300 mm²) za mjerenje energije izbijenih iona, kao i detektor vremena proleta koji se sastoji od dvije vremenske stanice, T_1 i T_2 , međusobno razmaknute za 523 mm, koje daju potrebne signale za mjerenje vremena proleta [18].



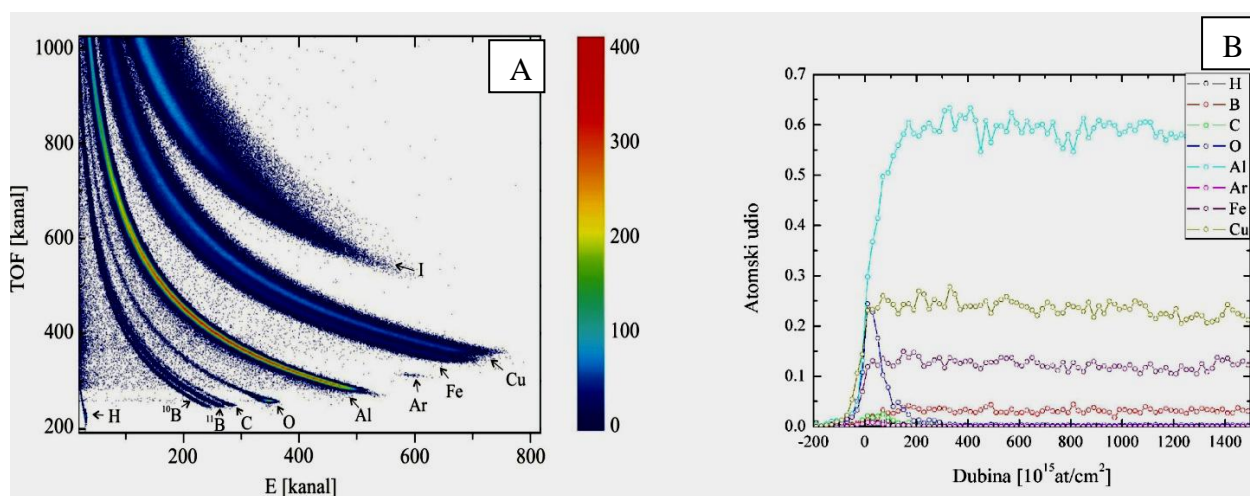
Slika 12. TOF-ERDA spektrometar [18].

Rezultat eksperimenta su dijagrami kod kojih je na x-osi energija u kanalima, a na y-osi vrijeme proleta u kanalima. Na slici 13 prikazan je primjer spektra naparenog Si_3N_4 (~200 nm) na Si. Broj događaja u pojedinom kanalu označen je bojom prema skali. Sa slike je vidljivo da su osim po energiji detektirani ioni razdvojeni i po masi.



Slika 13. Primjer spektra naparenog Si_3N_4 filma debljine ~200 nm na 0,5 mm debeloj Si podlozi s vidljivim nečistoćama ugljika, kisika, argona i vodika [18].

Kod obrade podataka svaki od kemijskih elemenata može se posebno izdvojiti i analizirati tako da se napravi pretvorba energijske skale u dubinsku, i pretvorba visine spektra u udio elemenata čime se dobije dubinski profil, tj. udio pojedinog elementa po dubini. Na slici 14 prikazana je pretvorba spektra (A) u dubinski profil (B) pomoću programskog paketa FINLANDIA [18].



Slika 14. TOF-ERDA (A) spektar AlCuFeB slitine, (B) dubinski profil AlCuFeB slitine dobiven pomoću programa FINLANDIA [18].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

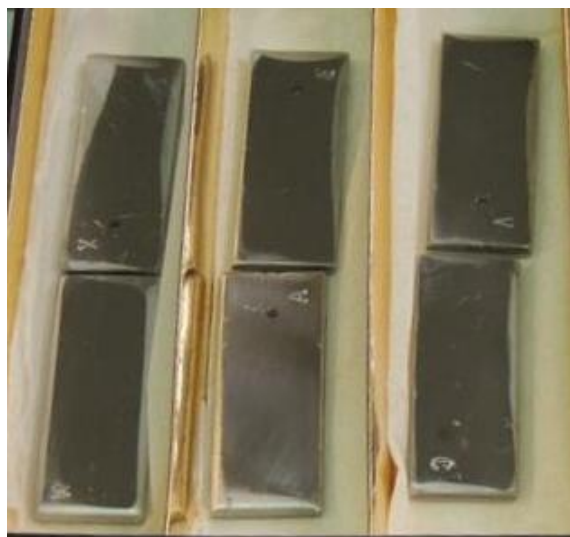
3.1. MATERIJAL PODLOGE

Kao podloga za sol-gel filmove korišten je nehrđajući čelik čiji je kemijski sastav određen na uređaju za optičku emisijsku spektrometriju s tinjajućim izbojem GD-OES, GDS 850A Leco. Rezultati kemijske analize nehrđajućeg čelika prikazani su u tablici 1. Prema utvrđenom sastavu, čelik odgovara vrsti X2CrNiMo17-12-2 (AISI 316L).

Tablica 1. Kemijski sastav podloge od nehrđajućeg čelika iskazan u masenim udjelima.

w, %										
C	P	S	Si	Mn	Cu	Cr	Ni	Mo	V	Fe
0,026	0,0287	0,0021	0,37	1,42	0,345	16,38	10,53	2,17	0,1	ostatak

U radu je korišteno šest pločica (kao podloge) od nehrđajućeg čelika dimenzija $60 \times 20 \times 2$ mm. Podloge navedenih dimenzija su, prije nanošenja sol-gel prevlaka, brušene brusnim papirima različite granulacije (od 180–1000 μm) i polirane dijamantnom pastom. Brušenjem se skida sloj prljavštine, apsorbiranih plinova, oksida i plastično deformirani sloj koji bi mogli onemogućiti ravnomjerno nanošenje i prianjanje sol-gel filmova na površinu uzoraka. Najprije se koriste brusni papiri manje granulacije po jedinici površine (grublje brušenje), a zatim brusni papiri veće granulacije (finije brušenje). Nakon svakog brušenja uzorak se ispiru pod mlazom vode. Poliranje dijamantnom pastom, koja sadrži dijamantne čestice veličine od 3 do 0,25 μm , omogućava dobivanje glatke površine za nanošenje tankih nanostrukturiranih filmova. Nakon poliranja uzorci se čiste u ultrazvučnoj kupelji u acetonu. Na slici 15 prikazane su podloge od nehrđajućeg čelika koje su pripremljene za nanošenje sol-gel $\text{TiO}_2\text{--ZrO}_2$ filmova.



Slika 15. Podloge od nehrđajućeg čelika X2CrNiMo17-12-2 (AISI 316L) prije nanošenja sol-gel $\text{TiO}_2\text{--ZrO}_2$ filmova

3.2. PRIPRAVA SOLA

Za pripravu $\text{TiO}_2\text{--ZrO}_2$ sola korišteni su reagensi navedeni u tablici 2.

Tablica 2. Reagensi korišteni za pripravu sola.

Reagens	Kemijska formula	M_r	ρ , kg/L	w , %
<i>i</i> -propanol	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	60,1	0,785	99,8
Acetilaceton	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$	100,12	0,975	98,0
Titanov izopropoksid	$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$	284,25	0,96	87,0
Cirkonijev butoksid	$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Zr}$	383,68	1,05	80,0
Nitratna kiselina	HNO_3	63,01	1,4	65,0
Itrijacetat hidrat	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7\text{Y}$	266,04	-	-

U Erlenmeyerovu tikvicu redom se dodaje:

1. Otapalo: 59 mL *i*-propanola
2. Za peptizaciju: 1,71 mL acetilacetona
3. Prekursor prvi: 4,5 mL cirkonijevog butoksida
4. Prekursor drugi: 2,96 mL titanovog izopropoksida
5. 0,998 g itrijacetata hidrata
6. Katalizator: 1,74 mL 0,05 M HNO_3 .

Navedeni reagensi homogeniziraju se miješanjem na magnetnoj miješalici pri sobnoj temperaturi tijekom tri sata.

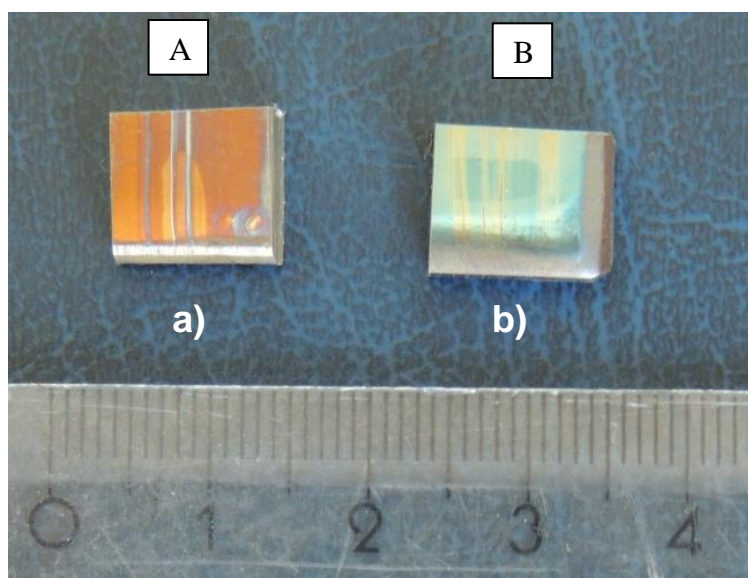
3.3. POSTUPAK NANOŠENJE SOL-GEL FILMOVA NA PODLOGU OD NEHRĐAJUĆEG ČELIKA

Nanošenje sol-gel $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ filmova odvija se postupkom uranjanja, na prethodno izrezane, izbrušene, ispolirane i dobro očišćene podloge od nehrđajućeg čelika. Podloge se pričvrste u čeljusti uređaja, prikazanog na slici 8, i uranjaju u pripremljeni sol brzinom od 1 cm/min, ostave se u solu 5 min kako bi se pospješilo dobro kvašenje podloge, te izranjaju iz sola brzinom 1 cm/min. Na šest čeličnih podloga nanesen je po jedan, tri ili pet slojeva sola, a svaki sloj uključuje dva uzorka jer se jedan uzorak kalcinira pri 400 °C, a drugi pri 600 °C. Na slici 16 može se vidjeti uređaj pomoću kojeg se uranjanjanjem nanose sol-gel $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ filmovi.



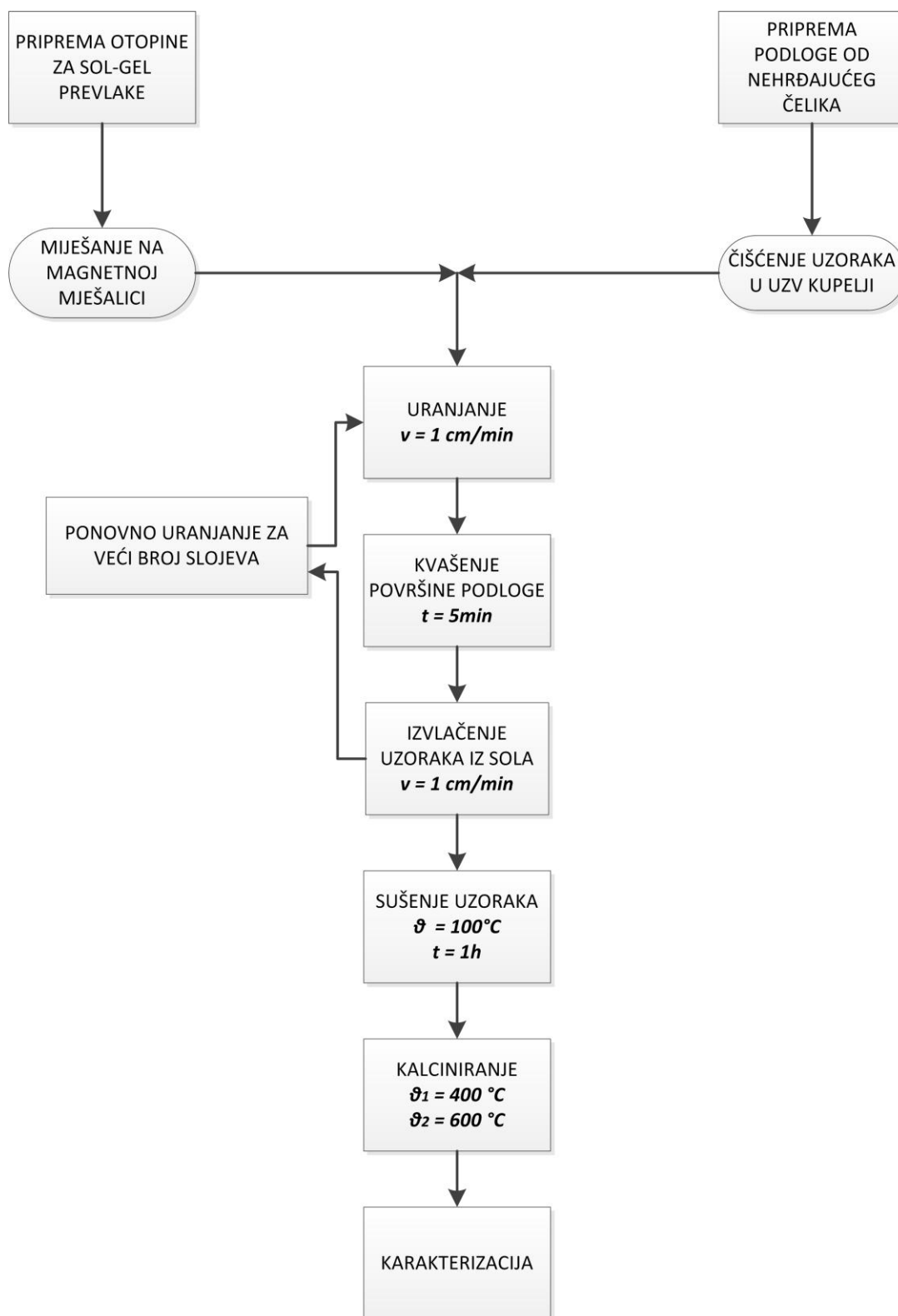
Slika 16. Nanošenje sola na podlogu od nehrđajućeg čelika postupkom uranjanja.

Nakon nanošenja sola, uzorci se suše u sušioniku pri 100 °C u trajanju od jednog sata, a nakon sušenja se kalciniraju pri različitim temperaturama (400 °C ili 600 °C). Kalciniranje uzoraka se provodi u električnoj peći pri temperaturi od 400, odnosno 600 °C u trajanju od tri sata, uz postupno grijanje i hlađenje. Uzorci su rezani na dimenzije cca. 10 mm × 10 mm za potrebe ispitivanja. Na slici 17 prikazani su uzorci s nanesenim jednim slojem i kalcinirani pri 400 °C (A) i 600 °C (B) (uzorci nakon analize spektroskopijom elastično izbijenih iona mjerenjem vremena proleta – vide se tragovi nastali nakon kemijske analize).



Slika 17. Uzorci s nanesenim sol-gel $\text{TiO}_2\text{--ZrO}_2$ filmom kalciniranim pri različitim temperaturama: (A) 400 °C , (B) 600 °C.

Čitav postupak nanošenja sol-gel $\text{TiO}_2\text{--ZrO}_2$ filmova shematski je prikazan na slici 18.



Slika 18. Shematski prikaz postupka nanošenja sol-gel $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ filmova na podlogu od nehrđajućeg čelika.

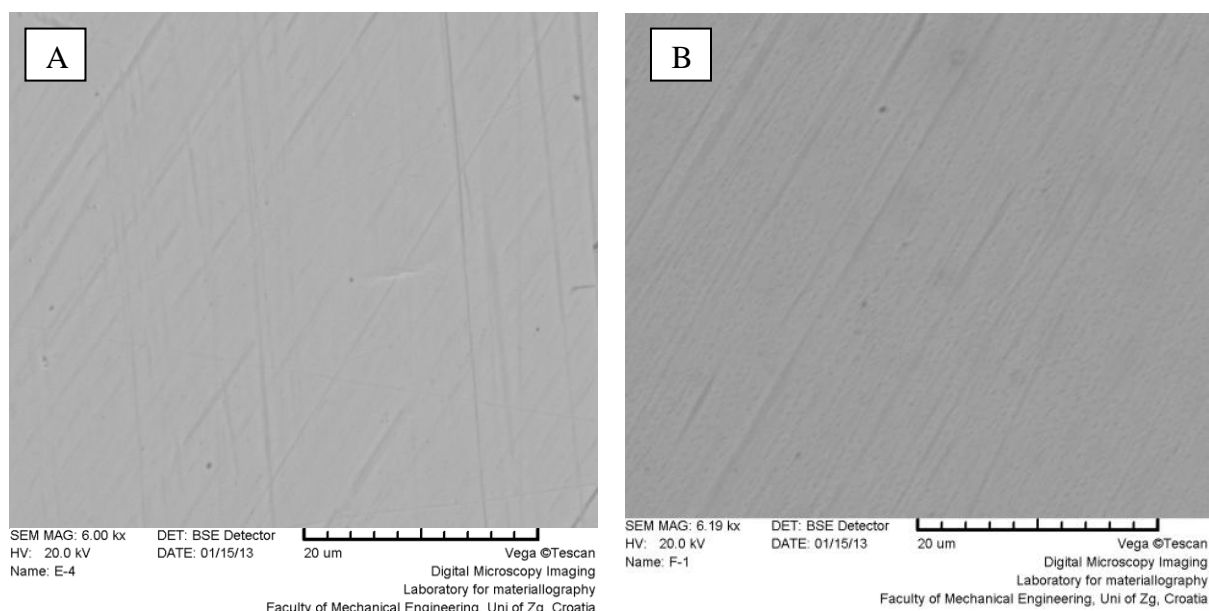
3.4. KARAKTERIZACIJA SOL-GEL $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ FILMOVA

Nakon nanošenja slojeva tehnikom uranjanja te sušenja i kalciniranja, potrebno je provesti karakterizaciju postignutih filmova. Pretražnim elektronskim mikroskopom uz energetske disperzivnu spektroskopiju (SEM-EDS) analizirala se morfologija i sastav filmova. Nadalje, primjenom kvantitativne dubinske profilne analize (QDP) korištenjem optičke emisijske spektroskopije s tinjajućim izbojem (GD-OES) i spektroskopijom elastično izbijenih iona mjerenjem vremena proleta (TOF-ERDA) određena je promjena sadržaja pojedinih elemenata od površine do osnovnog materijala kao i debljina filmova.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. REZULTATI ANALIZE PRETRAŽNIM ELEKTRONSKIM MIKROSKOPOM (SEM-EDS)

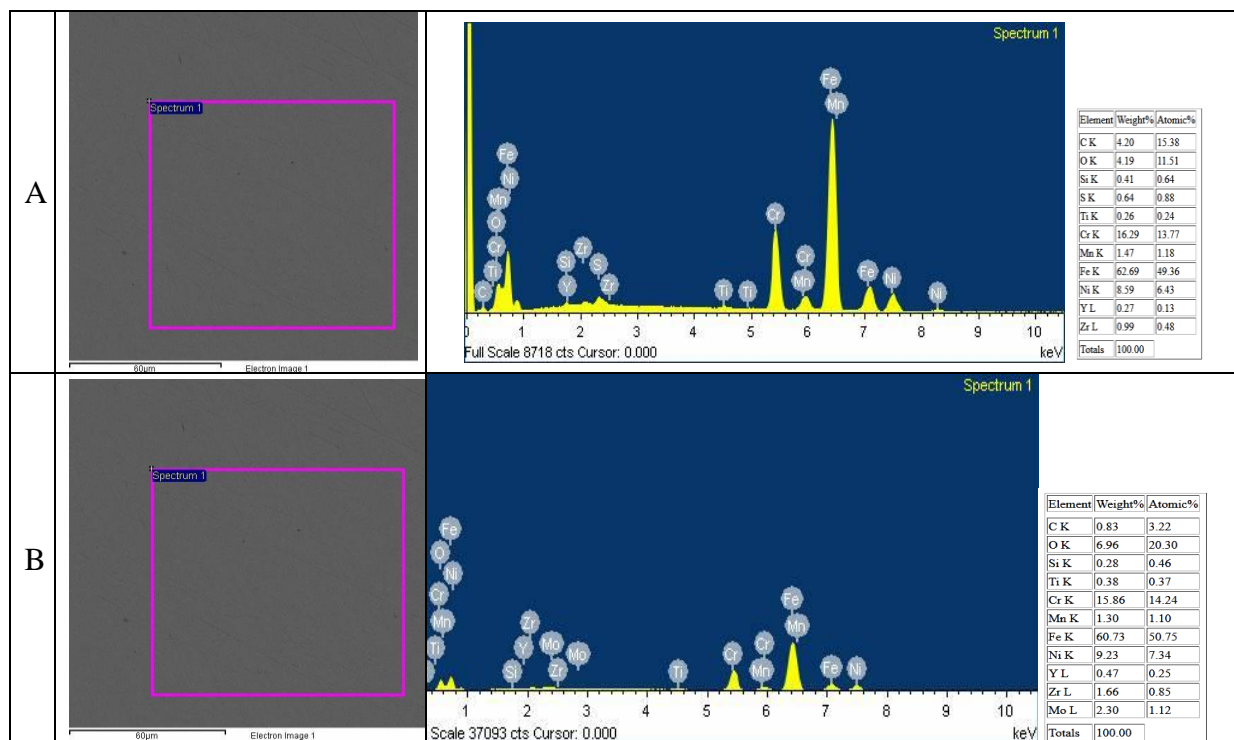
Površine uzoraka s nanesenim sol-gel $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ filmom s jednim slojem, kalciniranim pri 400°C , odnosno pri 600°C , analizirane su pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa. Iz dobivenih rezultata (slika 19) može se zaključiti da su sol-gel $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ filmovi postignuti jednim uranjanjem kompaktni, jednolično nanaseni na podlogu i bez vidljivih pukotina. Linije vidljive na površini oba uzorka su risovi nastali kao posljedica brušenja i poliranja površine materijala podloge prije samog nanošenja sol-gel filma.



Slika 19. SEM snimke površine uzoraka sa sol-gel $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ filmovima

(A) 1 sloj, 400°C , (B) 1 sloj, 600°C .

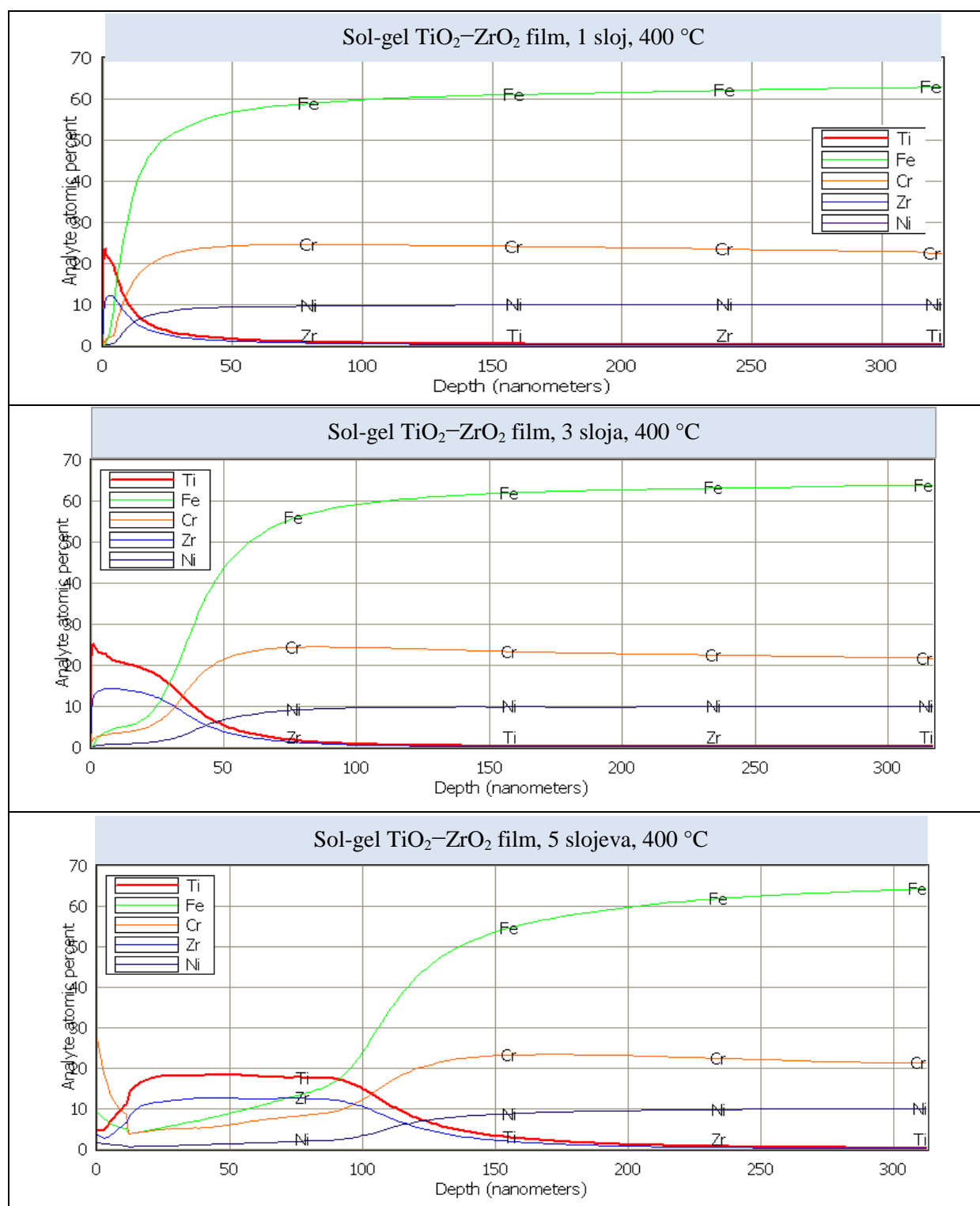
Rezultati SEM-EDS mikroanalize sol-gel $\text{TiO}_2\text{--ZrO}_2$ filmom s jednim slojem kalciniranih pri 400 °C i 600 °C prikazani su na slikama 20 A i 20 B. Zbog male debljine nanesenog sol-gel sloja, ovom analizom detektirani su elementi prisutni u filmu, ali su zahvaćeni i elementi iz materijala podloge. EDS mikroanaliza potvrđuje da se na materijalu podloge nalazi $\text{TiO}_2\text{--ZrO}_2$ film.



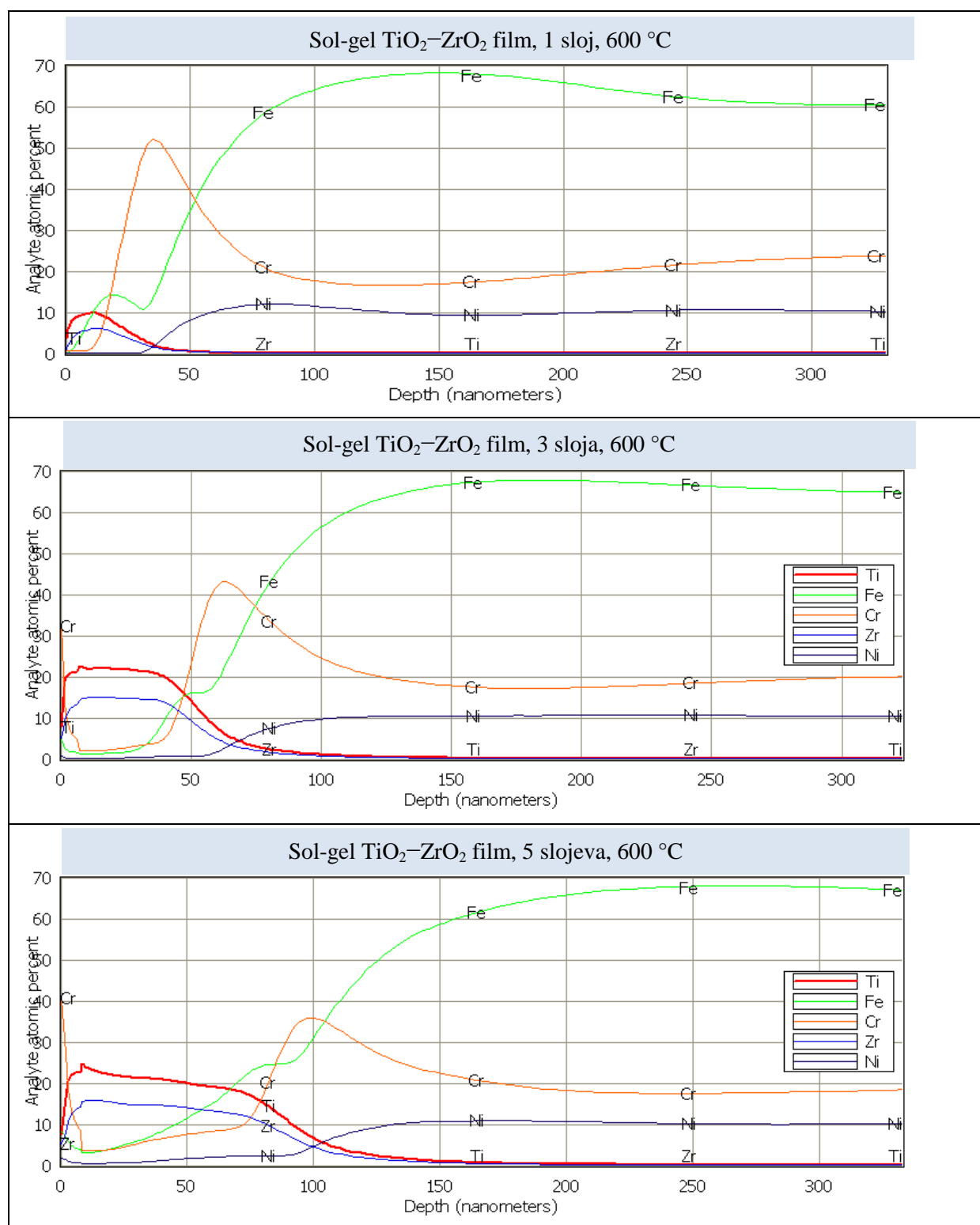
Slika 20. EDS spektar površina uzoraka sa sol-gel $\text{TiO}_2\text{--ZrO}_2$ filmom (A) 1 sloj, 400 °C, (B) 1 sloj, 600 °C, te rezultati mikroanalize iskazani u masenim i atomskim udjelima.

4.2. REZULTATI KVANTITATIVNE DUBINSKE PROFILNE ANALIZE (GDS-QDP)

Optičkom emisijskom spektrometrijom s tinjajućim izbojem provedena je kvantitativna dubinska profilna analiza (GDS-QDP) šest uzoraka od nehrđajućeg čelika na koje su nanesen sol-gel $\text{TiO}_2\text{--ZrO}_2$ filmovi. Analizirani su uzorci s jednim, tri i pet slojeva $\text{TiO}_2\text{--ZrO}_2$ koji su bili kalcinirani pri 400 °C i pri 600 °C. Rezultati analize prikazani su slikama 21 A i 21 B. Dijagrami pokazuju kako se atomski udjeli pojedinih kemijskih elemenata mijenjaju s udaljenošću od površine tj. dubinom (u nanometrima).



Slika 21 A. Kvantitativna dubinska profilna analiza (GDS-QDP) sol-gel $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ filmova na nehrđajućem čeliku (broj slojeva: 1, 3 i 5; temperatura kalciniranja: 400°C), ovisnost atomskih udjela pojedinih elemenata (%) o dubini (nm).
Za sve uzorke prikazani su rezultati do iste dubine (300 nm).



Slika 21 B. Kvantitativna dubinska profilna analiza (GDS-QDP) sol-gel TiO₂-ZrO₂ filmova na nehrđajućem čeliku (broj slojeva: 1, 3 i 5; temperatura kalciniranja: 600 °C), ovisnost atomskih udjela pojedinih elemenata (%) o dubini (nm).
Za sve uzorke prikazani su rezultati do iste dubine (300 nm).

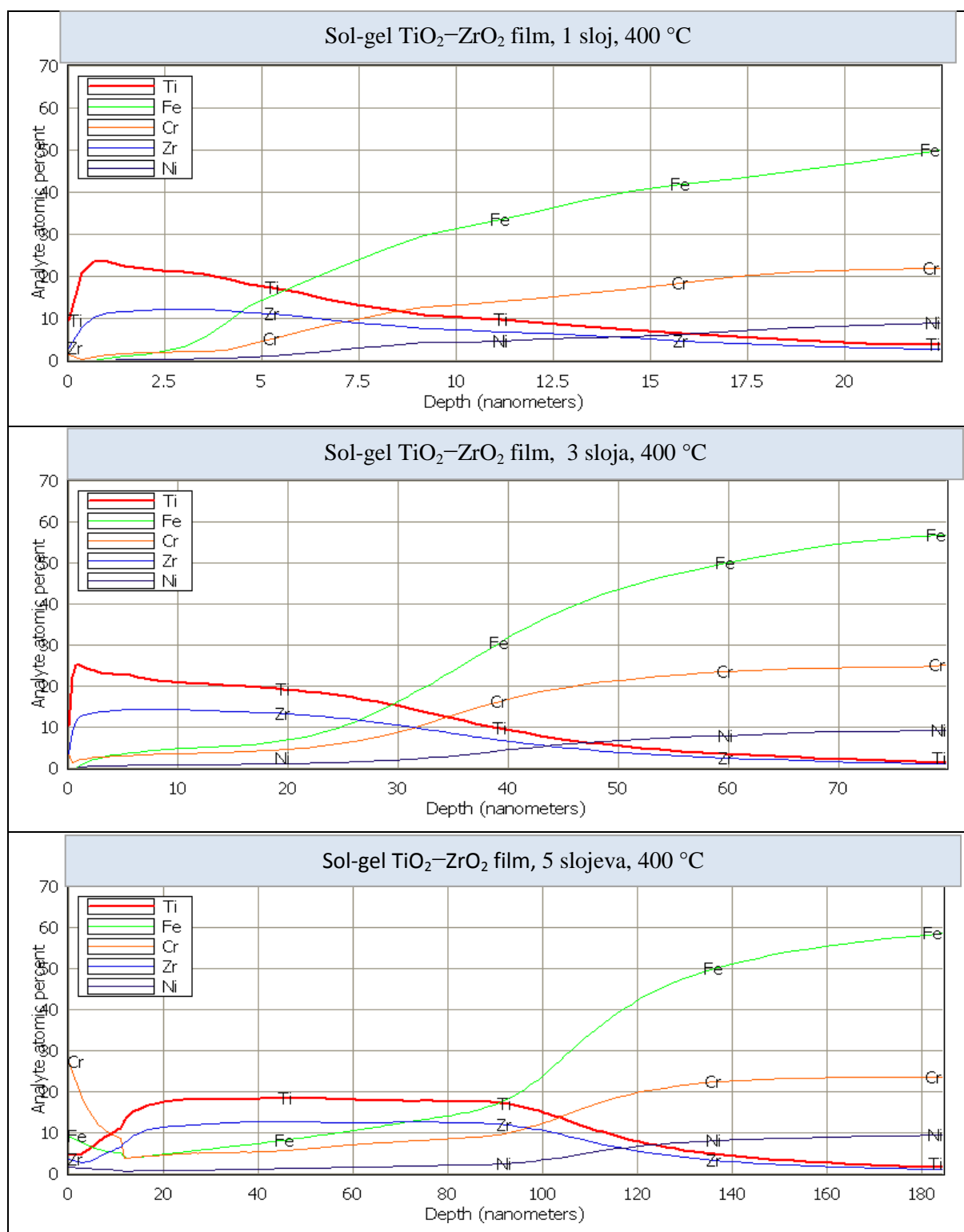
Dijagrami na slikama 21 A i 21 B prikazuju raspodjelu udjela kemijskih elemenata po dubini, pri čemu su dijagrami za sve uzorke prikazani do iste udaljenosti od površine (300 nm) kako bi se lakše mogle kvalitativno usporediti debljine sol-gel filmova. Iz dijagrama je vidljiva prisutnost titana i cirkonija na površini nehrđajućeg čelika kod svih analiziranih uzoraka, čime je potvrđeno da se na površini nalazi $\text{TiO}_2\text{--ZrO}_2$ film, te da su filmovi nanometarske debljine. Na dijagramima se može uočiti i difuzijski sloj tj. dio prevlake u kojem su prisutni ne samo elementi prevlake već i elementi iz podloge (željezo, krom i nikal). Također se može uočiti da se porastom temperature kalciniranja povećava difuzija elemenata iz podloge u film, a najveći porast difuzije je uočen za krom.

Tablica 3. Debljina sol-gel $\text{TiO}_2\text{--ZrO}_2$ filmova za 1, 3 i 5 sloja te za temperaturu kalciniranja od 400 °C i 600 °C.

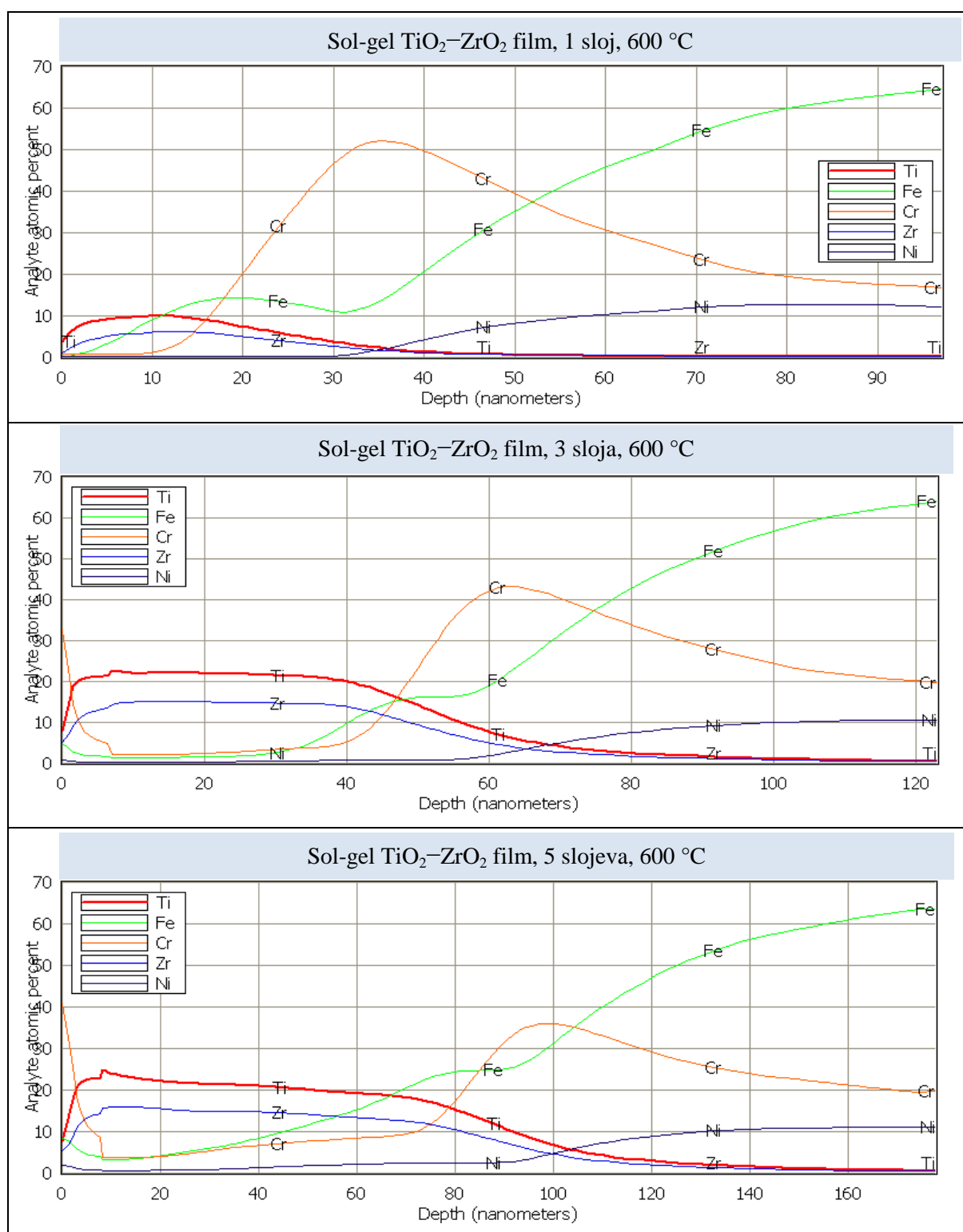
Uzorak	Temperatura kalciniranja	Broj slojeva	Debljina sloja, nm
$\text{TiO}_2\text{--ZrO}_2$ film	400 °C	1	5
$\text{TiO}_2\text{--ZrO}_2$ film		3	25
$\text{TiO}_2\text{--ZrO}_2$ film		5	90
$\text{TiO}_2\text{--ZrO}_2$ film	600 °C	1	15
$\text{TiO}_2\text{--ZrO}_2$ film		3	40
$\text{TiO}_2\text{--ZrO}_2$ film		5	80

Vidljivo je da debljina sol-gel $\text{TiO}_2\text{--ZrO}_2$ filmova ovisi o broju uranjanja u sol tj. o broju nanesenih slojeva. S porastom broja uranjanja raste i debljina sol-gel filmova (tablica 3 i tablice 4). Na uzorcima s jednim i tri sloja, veće debljine filma postignute su kalciniranjem pri višoj temperaturi (600 °C), dok je kod uzoraka s pet slojeva veća debljina postignuta kalciniranjem pri 400 °C, što je ujedno i najveća postignuta debljina sol-gel $\text{TiO}_2\text{--ZrO}_2$ filma, a iznosi oko 90 nm.

Za razliku od dijagrama prikazanih na slikama 21A i 21 B, na slikama 22 A i 22 B prikazane su dijelovi dijagrama koji su zanimljivi radi promatranja difuzijskih procesa i točnijeg određivanja debljine filmova.



Slika 22 A. Kvantitativna dubinska profilna analiza (GDS-QDP) sol-gel $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ filmova (broj slojeva: 1, 3 i 5; temperatura kalciniranja: 400 °C) na nehrđajućem čeliku – dijagrami za određivanje presjecišta linija elemenata iz podloge i filmova, te debljine filmova.



Slika 22 B. Kvantitativna dubinska profilna analiza (GDS-QDP) sol-gel TiO₂-ZrO₂ filmova (broj slojeva: 1, 3 i 5; temperatura kalciniranja: 600 °C) na nehrđajućem čeliku – dijagrami za određivanje presjecišta linija elemenata iz podloge i filmova, te debljine filmova.

Na temelju dijagrama na slikama 22 A i 22 B određena su presjecišta linija koje predstavljaju elemente podloge (Fe, Cr, Ni) i linije koje predstavljaju elemente sol-gel filma (Ti, Zr). Udaljenosti od površine na kojima se nalaze ta presjecišta navedena su u tablici 5, a služe kako bi se odredila debljina postignutih sol-gel $\text{TiO}_2\text{--ZrO}_2$ filmova na nehrđajućem čeliku kao i za praćenje difuzije elemenata iz podloge u film. Može se uočiti da je s porastom temperature najznačajnije povećavanje difuzije Cr iz osnovnog materijala u sol-gel $\text{TiO}_2\text{--ZrO}_2$ filmove.

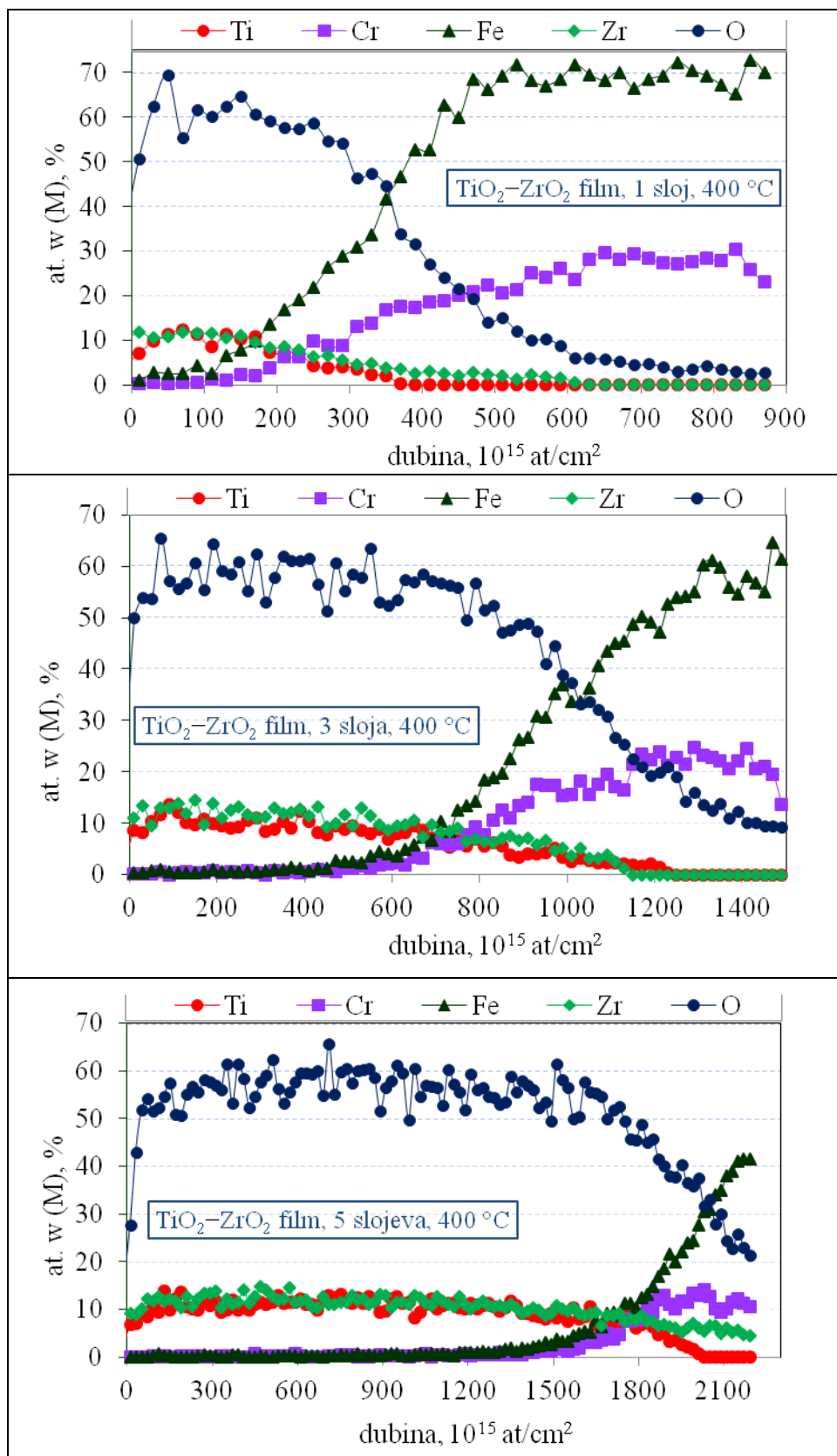
Tablica 4. Presjecišta elemenata (Ti i Zr) sol-gel $\text{TiO}_2\text{--ZrO}_2$ filmova i elemenata iz materijala podloge (Fe, Cr, Ni) po dubini; određeno iz dijagrama GDS-QDP analize.

Sol-gel $\text{TiO}_2\text{--ZrO}_2$ film	Presjecišta elemenata po dubini - udaljenost od površine [nm]				
	Ti - Fe	Ti – Cr	Ti, Zr - Ni	Zr – Fe	Zr - Cr
1 sloj, 400 °C	5,5	8,4	15	4	7
3 sloja, 400 °C	29	34	45	26	31
5 slojeva, 400 °C	91	103	112	70	97
1 sloj, 600 °C	10	16	35	7	14
3 sloja, 600 °C	47	47	66	43	45
5 slojeva, 600 °C	67	78	100	55	75

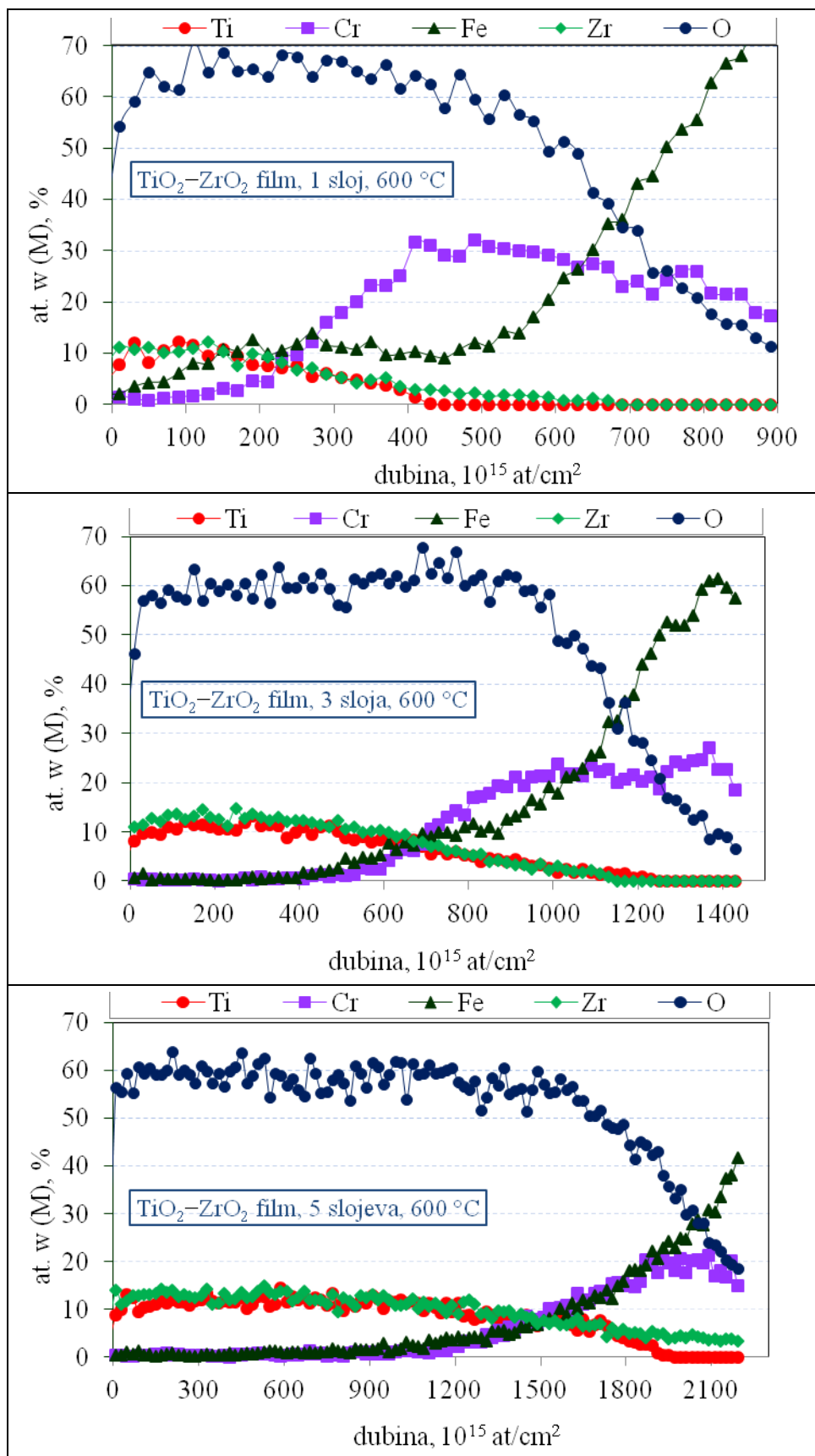
S obzirom da na GD-OES uređaju nije postojala mogućnost određivanja raspodjele udjela kisika po dubini tj. nije bilo odgovarajućeg fotomultiplikatora za određivanje udjela kisika, primijenjena je još jedna suvremena metoda karakterizacije tankih prevlaka pomoću koje je također moguće odrediti debljinu filmova i udjele kemijskih elemenata po dubini.

4.3. REZULTATI SPEKTROSKOPIJE ELASTIČNO IZBIJENIH IONA MJERENJEM VREMENA PROLETA (TOF-ERDA)

Spektroskopija elastično izbijenih iona mjerenjem vremena proleta (TOF-ERDA) napredna je metoda karakterizacije tankih filmova kojom je moguće odrediti atomske udjele pojedinih kemijskih elemenata po dubini tj. može se provesti dubinska profilna analiza uzoraka. Ova analiza sol-gel $\text{TiO}_2\text{--ZrO}_2$ filmova provedena je prvenstveno kako bi se utvrdila raspodjela kisika po dubini uzoraka što, u nedostatku potrebnog fotomultiplikatora, nije bilo moguće odrediti prethodno provedenom GDS-QDP analizom. Analizirani su uzorci s jednim, tri i pet slojeva $\text{TiO}_2\text{--ZrO}_2$ filmova na nehrđajućem čeliku koji su bili kalcinirani pri 400 °C i pri 600 °C. Rezultati analize prikazani su dijagramima na slikama 23 A i 23 B.



Slika 23 A. TOF-ERDA analiza - dubinski profili sol-gel $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ filmova (broj slojeva: 1, 3 i 5; temperatura kalciniranja: 400 °C) na nehrđajućem čeliku dobiveni pomoću programa FINLANDIA.



Slika 23B. TOF-ERDA analiza - dubinski profili sol-gel $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ filmova (broj slojeva: 1, 3 i 5; temperatura kalciniranja: 600 °C) na nehrđajućem čeliku dobiveni pomoću programa FINLANDIA.

Rezultati TOF-ERDA spektroskopije potvrđuju prisutnost $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ filmova na svim analiziranim uzorcima. Vidljiv je visoki udio kisika u sol-gel filmu, što je logično s obzirom da je površinski sloj sastavljen od oksida. Rezultati dubinske profile analize TOF-ERDA spektroskopije potvrđuju difuziju Fe i Cr iz podloge u površinski sloj. Porastom temperature raste difuzija Cr iz podloge u sloj.

TOF-ERDA spektroskopijom potvrđeni su rezultati dobiveni GDS-QDP analizom. Dubina tj. udaljenost od površine uzorka je kod pojedine analize iskazana u različitim jedinicama duljine, no dobiveni dubinski profili kvalitativno su slični. Kao i QDP analizom, i TOF-ERDA metodom utvrđeno je da debljina filmova raste s brojem uranjanja uzoraka u sol.

5. ZAKLJUČAK

Na pločice od nehrđajućeg čelika X2CrNiMo17-12-2 (AISI 316L), tehnikom uranjanja, nanese su sol-gel $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ filmovi s jednim, tri i pet slojeva koji su zatim kalcinirani pri 400 °C, odnosno 600 °C. Nakon pripreme sola, nanošenja filmova i kalciniranja, provedena su ispitivanja u svrhu karakterizacije nanesenih filmova. Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti sljedeće:

- SEM analizom morfologije površine uzoraka s nanesenim sol-gel $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ filmovima s jednim slojem utvrđeno je da su filmovi kompaktni, jednolični i bez pukotina.
- GD-OES-QDP i TOF-ERDA spektroskopijom utvrđen je udio pojedinih elemenata po dubini pomoću te da debljina sol-gel $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ filmova raste s porastom broja slojeva i temperature kalciniranja. Debljina filmova varira od 5 nm do 90 nm. TOF-ERDA analizom potvrđeno je da je omjer atomskih udjela $\text{Ti} : \text{Zr} = 1 : 1$ u svim sol-gel $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ filmovima. Na temelju svih provedenih ispitivanja može se zaključiti da se sol-gel postupkom, metodom uranjanja, mogu nanijeti amorfní $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ filmovi nanometarske veličine.

6. LITERATURA

- [1] Wang, D., Bierwagen, G. P.: *Sol-gel coatings on metals for corrosion protection*, Progress in Organic Coatings, 64, 2009., str. 327-338.
- [2] Ćurković, L., Otmačić-Ćurković, H., Salopek, S., Majić Renjo, M.: *Improvement in corrosion resistance of stainless steel by means of nanostructured sol-gel TiO₂ films*, MATRIB 2012, Vela Luka, 2012., str. 50-57.
- [3] www.reportbuyer.com/industry_manufacturing/misc_industry_manufacturing/commercial_applications_nanoscale_sol_gel_coatings.html, 13.1.2014.
- [4] Phani, A.R., Santucci, S.: *Protective space coatings for Ti, Al and Mg alloys: Nanoscale materials based on organically modified ceramics*, CNR-INFM CASTI Regional Laboratory at Department of Physics - University of L'Aquila, poster.
- [5] Filetin, T.: *Primjena nanomaterijala u tehnici*, bilten br. Razreda za tehničke znanosti HAZU, 2003., str 29-52.
- [6] Shan, A. Y., Mohd, T. I., Ghazi, S., Rashid, A: *Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review*, Applied Catalysis A: General, 389, 2010, str. 1-8.
- [7] Shan, A. Y., Mohd, T. I., Ghazi, S., Rashid, A: *Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review*, Applied Catalysis A: General, 389, 2010, str. 1-8.
- [8] Babić, Ž.: *Aerogelovi*, <http://student.fizika.org/~zbabic/aerogel/aerogel.pdf>, 9.1.2014.
- [9] <http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html>, 10.1.2014.
- [10] Ćurković, L.: predavanja iz kolegija Keramika, beton i drvo, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, 2012.
- [11] Liang, L., Sheng, Y., Xu, Y., Wu, D., Sun, Y: *Optical properties of sol.gel derived ZrO₂-TiO₂ composite films*, Thin solid films, 515, 2007, str. 7765-7771.
- [12] Filetin, T., Grilec, K.: *Postupci modificiranja i prevlačenja–priručnik za primjenu*, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, 2004., Zagreb.
- [13] Brinker, C. J., Scherer, G. W.: *Sol-gel science–The physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic Press, 1990, New York.
- [14] Kopeliovic, D.: *Scanning Electron Microscope*
www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=scanning_electron_microscope,
14.1.2014.

- [15] Metode pripreme i karakterizacije materijala,
www.phy.pmf.unizg.hr/~atonejc/MATEKAR%203-3%20Povrsinske%20metode.pdf,
12.1.2014.
- [16] Meller, N.: *Scanning Electron Microscope*, www.cmse.ed.ac.uk/AdvMat45/SEM.pdf,
12.1.2014.
- [17] Ćurković, L.: predavanja iz kolegija Karakterizacija materijala, Fakultet strojarstva i
brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, 2012.
- [18] Siketić, Z.: *Spektroskopija elastično izbijenih iona mjerenjem vremena proleta*,
Doktorski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2010.